

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



Incorporação espontânea de partículas de prata em matrizes poliméricas derivadas do tiofeno

Ricardo Sousa Machado de Assunção

DISSERTAÇÃO
MESTRADO EM QUÍMICA

Química

2014

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



Incorporação espontânea de partículas de prata em matrizes poliméricas derivadas do tiofeno

Ricardo Sousa Machado de Assunção

DISSERTAÇÃO
MESTRADO EM QUÍMICA

Química

Tese orientada pelo Doutor Jorge Manuel Palma Correia

2014

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostava de agradecer ao meu orientador Doutor Jorge Correia a oportunidade de participar neste projecto, que possibilitou alargar os meus conhecimentos a nível teórico e experimental. Pelo seu apoio e conselhos, nunca impositivos, que ajudaram a guiar este trabalho por um rumo mais certo, sempre aproveitando as minhas sugestões e incentivando o meu espírito crítico. Também gostava de referir que o meu agradecimento pretende englobar também os tempos em que tive o Doutor Jorge Correia como professor, durante os quais conseguiu despertar e ampliar o meu interesse pela electroquímica.

À Doutora Ana Viana dedico um agradecimento muito especial por todo o apoio prestado e motivação transmitida. Apesar de não fazer oficialmente parte da orientação deste trabalho estive sempre disponível e interessada, tentando estar a par do meu trabalho e não deixando que eu perdesse o sentido de tempo. Por último gostava de lhe agradecer a sua paciência e persistência durante a realização dos ensaios de AFM.

Agradeço aos meus colegas de laboratório a companhia e por serem sempre prestáveis durante o decorrer do meu trabalho laboratorial, em especial à Ana Melato, Inês Almeida, Isabel Ornelas e Virgínia Ferreira.

A todos os professores que leccionaram a parte curricular do meu mestrado, fazendo com que esse ano lectivo superasse as minhas expectativas.

Um grande obrigado, a todos os meus amigos e colegas de faculdade, pelos conhecimentos partilhados, motivação e incentivo que me deram ao longo do mestrado.

Um agradecimento final à minha família, especialmente à minha mãe por me incentivar e me ter possibilitado sempre as melhores condições para que eu pudesse progredir academicamente.

Resumo

Neste trabalho pretendeu-se depositar espontaneamente prata em polímeros da família do tiofeno, nomeadamente em politiofeno (PTh), em poli-3-metiltiofeno (P3MeTh) e em poli-3,4-etilenodioxítiofeno (PEDOT_h), bem como compreender melhor os mecanismos que levam à redução dos iões Ag^+ e à sua deposição, utilizando técnicas electroquímicas e microgravimétricas. Foi possível incorporar espontaneamente prata nos três polímeros referidos e identificar dois processos distintos de deposição que ocorrem durante a redução e deposição da prata. Inicialmente verificou-se que a prata era depositada por formação de um par galvânico (deslocamento galvânico) até haver uma estabilização de potencial, confirmando-se para o PEDOT_h que a deposição de prata continuava a partir daí com base num processo de precipitação *electroless*. Ainda foi possível melhorar o entendimento sobre o processo de *doping/undoping* do PEDOT_h na presença do LiClO_4 como electrólito, elucidando especialmente o sentido do fluxo iónico. Por último, avaliou-se por técnicas microscópicas a morfologia e topografia dos eléctrodos modificados, verificando que as partículas depositadas no PEDOT_h tinham dimensões entre 50 nm e 2 μm e apresentavam uma morfologia diferente das partículas depositadas no P3MeTh e PTh cujas dimensões se enquadravam entre 200 e 700 nm.

Palavras Chave: Polímeros condutores, Politiofeno, Poli(3-metiltiofeno), PEDOT, EQCM, precipitação *electroless*, deposição de prata.

Abstract

The purpose of this work was the spontaneous deposition of silver on polythiophene-like conducting polymers, such as polythiophene (PTh), poly(3-metilhtithiophene) (P3MeTh) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOTh), as well as obtaining a better understanding of the mechanisms which lead to the reduction of the Ag^+ ions and their deposition, using electrochemical and microgravimetric techniques. It was possible to spontaneously incorporate silver in all three polymers and to identify two distinct processes of silver deposition. It was verified that initially the deposition of silver occurred through the formation of a galvanic pair (galvanic dislocation) until a potential stabilization was achieved, and confirming that the silver deposition on PEDOTh continued from there based on an electroless precipitation process. Additionally, it was possible to achieve a better understanding of the PEDOTh doping/undoping process, in the presence of LiClO_4 as electrolyte, especially clarifying the direction of the ionic flux. Finally, the morphology and topography of the modified electrodes were evaluated by microscopic techniques, verifying that the silver particles deposited on PEDOTh had dimensions between 50 nm and 2 μm and a different morphology when compared to the particles deposited on P3MeTh and PTh, whose dimensions were between 200 and 700 nm.

Keywords: Conducting polymers, Polythiophene, Poly(3-metilhtithiophene), PEDOT, EQCM, electroless precipitation, silver deposition.

Índice

1. Introdução	1
1.1 Polímeros Condutores.....	1
1.2 Síntese de polímeros condutores	4
1.3 Sistemas híbridos metal/polímero	7
1.4 Incorporação de prata em matrizes poliméricas.....	7
1.5 Objectivo	8
2. Parte Experimental	11
2.1 Reagentes e solventes	11
2.2 Equipamento	12
2.2.1 Instalação electroquímica	12
2.2.2 Outros Equipamentos	14
2.3 Procedimento experimental	15
2.3.1 Preparação de polímeros derivados do tiofeno.....	15
2.3.2 Deposição de prata nos polímeros	16
2.3.3 Caracterização morfológica, topográfica e composicional.....	17
2.3.4 Ensaios de Microbalança Electroquímica de Cristal de Quartzo.....	21
3. Apresentação e Discussão de Resultados	23
3.1 Síntese dos polímeros derivados do tiofeno.....	23
3.1.1 PEDOT _h	23
3.1.2 P3MeTh	26
3.1.3 PTh	28
3.2 Deposição de prata e caracterização dos eléctrodos modificados	31
3.2.1 PEDOT _h	31
3.2.2 P3MeTh	42
3.2.3 PTh	49
4. Considerações finais	57
5. Referências Bibliográficas	59

1. Introdução

1. Introdução

1.1 Polímeros Condutores

A importância da descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores foi reconhecida em 2000, pela atribuição do prémio Nobel a Alen Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa^[1]. No entanto, os trabalhos que levaram a tal distinção remontam a 1977, quando mostraram que a condutividade eléctrica do poliacetileno podia ser aumentada pela dopagem do material com cloreto, brometo e iodeto. Os resultados foram especialmente interessantes, na dopagem do poliacetileno com iodeto; esta provocaria um aumento superior a sete ordens de grandeza na condutividade do polímero, atingindo um valor de $30 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[2]. Estes resultados, nunca antes verificados em materiais orgânicos, foram muito motivadores e, nos anos seguintes, desencadearam um aumento crescente de pesquisa nesta área, criando-se assim uma nova classe de materiais, os polímeros electronicamente condutores (PEC). Estes materiais podem ir desde isoladores a condutores, chegando a apresentar condutividades comparáveis às de vários metais (figura 1.1) e, sendo mais leves e mais baratos que os metais e semicondutores inorgânicos, foram desde cedo integrados em várias aplicações como baterias, células de combustível, díodos emissores de luz, células fotovoltaicas, ecrãs flexíveis e transparentes, catálise, sensores químicos, biossensores, e ainda são utilizados em vários tipos de revestimentos, como anticorrosivos ou como absorventes de microondas^[3].

Os polímeros condutores são estruturas compostas por vários monómeros que formam uma cadeia polimérica contendo um esqueleto e ligações carbono-carbono, no qual os átomos de carbono constituintes possuem uma hibridação sp^2 , formando um sistema de ligações π conjugadas ao longo do polímero. Este sistema π conjugado confere uma grande estabilidade ao material visto que qualquer perturbação electrónica local pode ser compensada ao longo da cadeia polimérica. Sendo os polímeros normalmente isoladores ou semicondutores na sua forma não dopada, é necessário submetê-los a um processo de dopagem. A dopagem de semicondutores pode ser do tipo p ou do tipo n . A dopagem do tipo p consiste na remoção de cargas (electrões) do material, deixando buracos, ou lacunas, na sua estrutura electrónica.

1. Introdução

Por outro lado, a dopagem do tipo *n* consiste na incorporação de cargas no material, as quais vão poder, assim como os buracos no caso da dopagem do tipo *p*, mover-se ao longo da estrutura funcionando como transportadores de carga. Nos semicondutores inorgânicos, este processo dá-se pela incorporação de pequenas quantidades, bem distribuídas, de elementos dopantes na rede cristalina. Nos polímeros condutores, o processo de dopagem dá-se por oxidação ou redução parcial do material. A variação dos estados de oxidação de polímeros condutores é reversível e é acompanhada por modificações nos níveis electrónicos, que alteram o espectro de absorção óptica e promovem transições cromáticas bastante acentuadas.

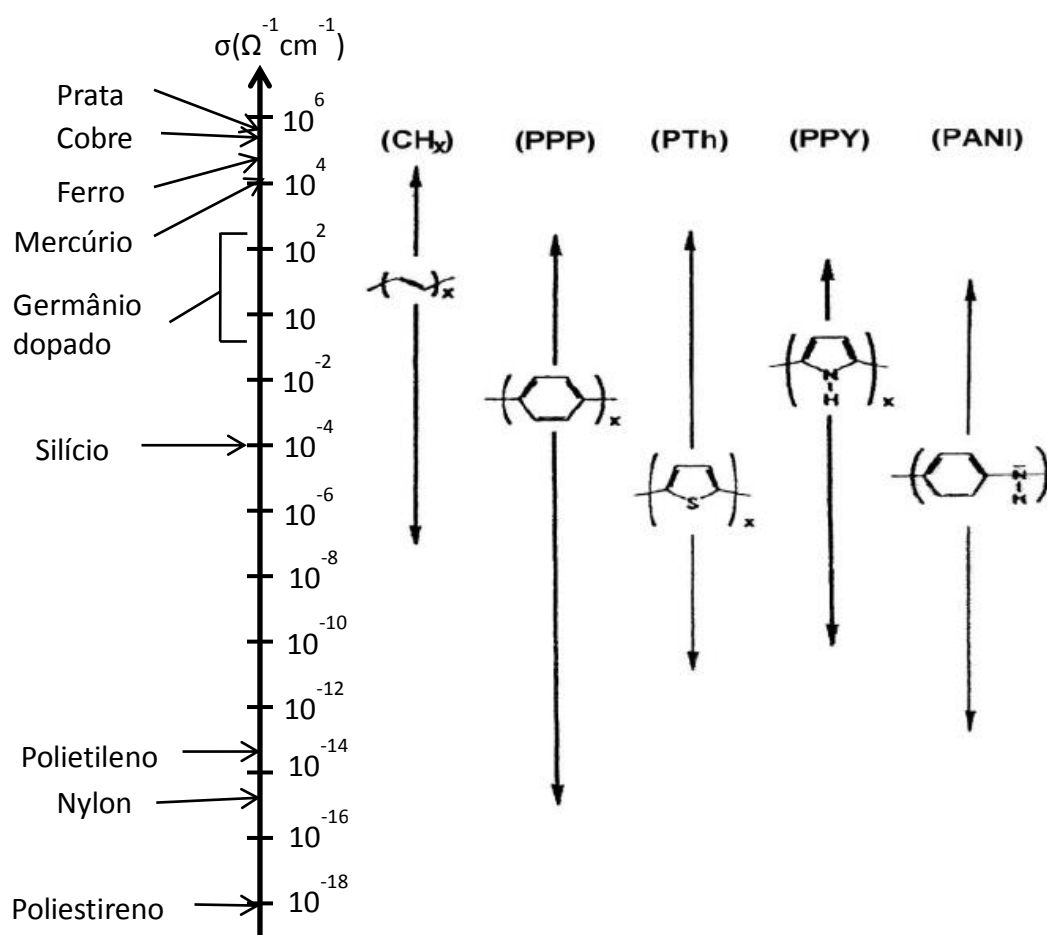


Fig. 1.1 – Comparação da gama de condutividades de alguns polímeros condutores com os valores de outros materiais.

Durante os processos que modificam os estados de oxidação dos polímeros condutores verifica-se um fluxo de iões e solvente. O fluxo de iões é um processo complexo que tem em vista o equilíbrio de cargas, promovendo a electroneutralidade do polímero. Este processo depende muito do tamanho dos iões e consequente

velocidade de difusão. No caso mais simples, se um polímero estiver com o excesso de carga positiva, irá haver um fluxo de aniões para a matriz e um fluxo de catiões da matriz para a solução. De facto, este exemplo é verdade no caso em que as velocidades de difusão dos catiões e aniões são semelhantes. Quando um dos iões é significativamente mais lento a difundir que o outro, há uma tendência para que apenas o ião mais rápido participe no fluxo iónico^[4]. Assim, num sistema em que o anião seja o ião com menor velocidade de difusão, é normal o polímero reter a grande maioria dos aniões e incorporar catiões no seu estado reduzido, expulsando-os no seu estado oxidado^[5]. Durante o fluxo de solvente podem ainda ser incorporados e expelidos pares iónicos, que equilibram a concentração do electrólito na matriz, com a da solução.

O modelo de bipolarões, que explica a formação de portadores de carga em semicondutores inorgânicos durante o processo de dopagem, foi introduzido no estudo dos polímeros condutores por Brédas *et al.* nos anos 80^[6, 7]. Os bipolarões são estados diiónicos de um sistema com spin igual a 0, obtidos a partir da oxidação ou redução do estado neutro (fig. 1.2 a). Quando a matriz polimérica é oxidada ou reduzida formam-se pares de ião-radical em vários pontos do polímero, causando distorções locais na sua estrutura que ajudam a estabilizar as cargas. Estas perturbações, chamadas de polarões, provocam distorções estruturais que decrescem localmente a energia de ionização, aumentando a probabilidade de formação de outro polarão próximo do primeiro. Os polarões tendem a manter-se próximos por forma a partilharem as mesmas distorções, formando bipolarões que são energeticamente mais favoráveis e se estendem por cerca de 4 a 5 unidades monoméricas. Em termos energéticos, a formação de um polarão provoca o aparecimento de um novo nível entre a banda de valência e a banda de condução (fig. 1.2 b). Com a seguinte ionização e formação de um bipolarão dá-se uma alteração do nível energético para um valor de energia superior, mas inferior à soma dos valores de energia de dois níveis polarónicos independentes (fig. 1.2 c). Com o aumento da dopagem e consequente formação de mais bipolarões, os níveis energéticos começam a sobrepor-se, condensando em bandas bipolarónicas (fig. 1.2 d). A um nível de dopagem muito elevado, o modelo de bipolarões prevê que o alargamento das bandas bipolarónicas leve à fusão da banda inferior com a banda de valência e da banda superior com a banda de condução,

1. Introdução

formando assim uma nova banda de valência desocupada conferindo propriedades de transporte electrónico do tipo metálico (fig. 1.2 e)^[6, 8].

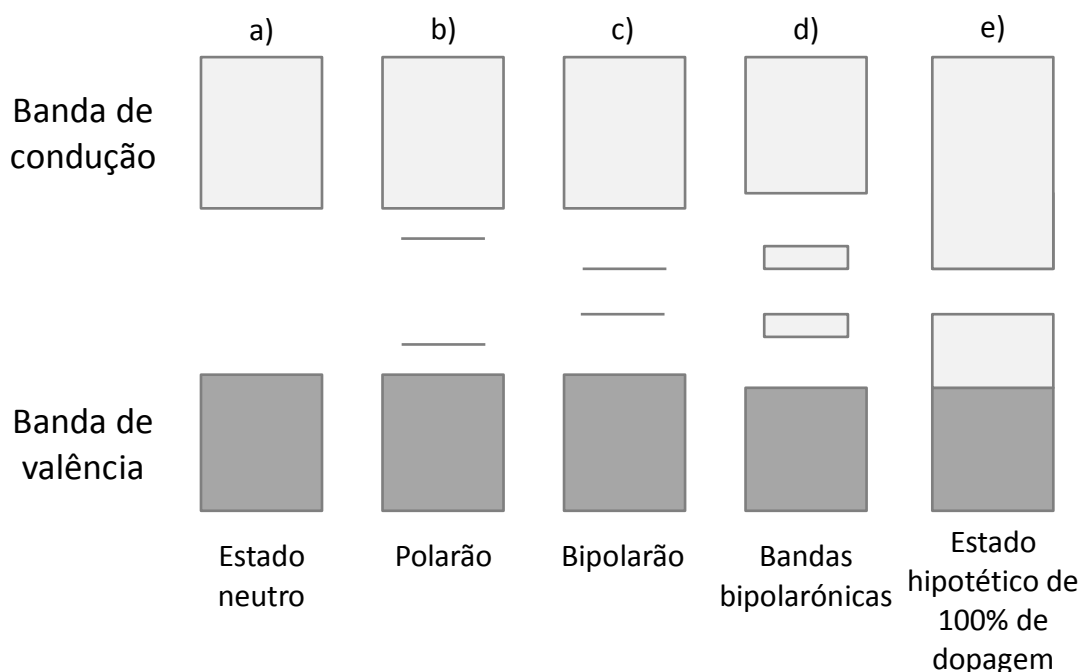


Fig. 1.2 – Evolução da estrutura geral das bandas energéticas nos polímeros condutores ao longo do processo de dopagem, como proposto pelo modelo de bipolarões; adaptado de ^[8, 9].

1.2 Síntese de polímeros condutores

A síntese de polímeros condutores pode ser feita por via química ou electroquímica. A síntese química consiste em reacções de acoplamento dos monómeros por acção de um agente oxidante, normalmente mediadas pela utilização de catalisadores metálicos, que levam à obtenção do produto na forma de um pó, geralmente contendo impurezas relativas ao catalisador. Para além deste inconveniente, esta via oferece pouco controlo sob a extensão da polimerização^[9, 10]. Actualmente a via electroquímica substituiu em grande parte a síntese química de polímeros condutores, facilitando o controlo dos parâmetros experimentais e aumentando a reprodutibilidade dos resultados. A electropolimerização produz filmes poliméricos com uma boa homogeneidade e aderência ao substrato, permitindo ainda a obtenção do polímero já no seu estado condutor, visto que promove a dopagem em simultâneo^[9].

Há vários métodos que se utilizam para fazer a polimerização electroquímica de polímeros condutores, contudo as mais utilizadas são o modo potenciostático (fig. 1.3 A), no qual se aplica um potencial constante, o modo galvanostático (fig. 1.3 B), no qual se aplica uma corrente constante e o modo potenciodinâmico (fig. 1.3 C), no qual se faz um varrimento de potencial num intervalo que comporte tanto a oxidação do monómero como os processos redox do polímero.

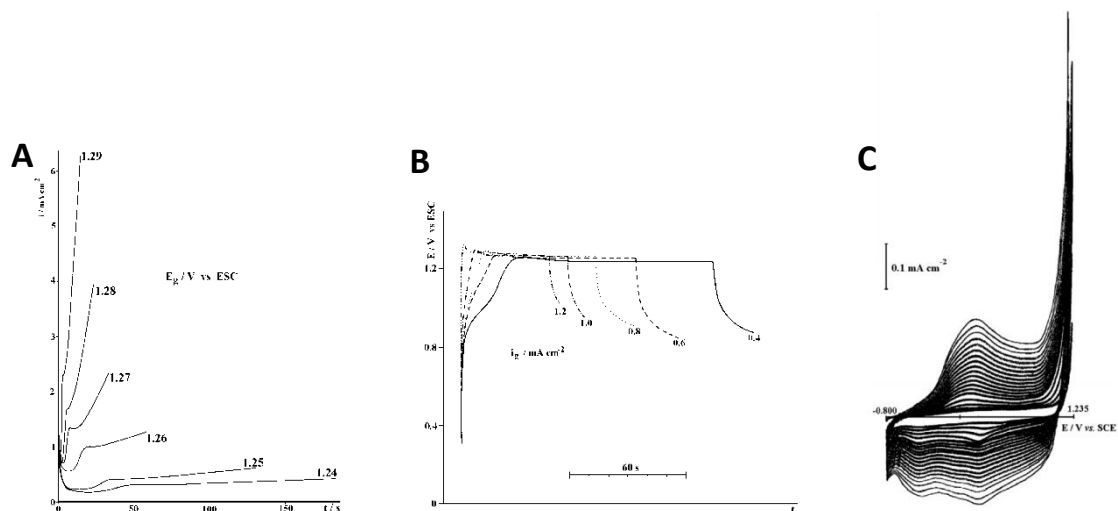


Fig. 1.3 – Exemplos de crescimentos electroquímicos de polímeros condutores pelo modo potenciostático (A), Galvanostático (B) e potenciodinâmico (C); A e B são relativos a filmes de P3MeTh e foram retirados de ^[11] e C é um crescimento de PEDOT retirado de ^[12].

Apesar de diferentes, todos estes métodos promovem a oxidação dos monómeros, conferindo-lhes a reactividade necessária para que possam polimerizar. Inicialmente, com a aplicação de um potencial suficientemente anódico, os monómeros, em solução, oxidam junto do eléctrodo. Esta oxidação forma radicais catião que vão reagindo, entre si, formando inicialmente dímeros (fig. 1.4). Os dímeros formados continuam a sofrer oxidação, dando continuidade à polimerização, seja por reacção com outro dímero ou monómero (fig. 1.4). Dando continuidade a este processo, vão-se formando oligómeros cada vez maiores (fig. 1.5). Para se verificar este crescimento da cadeia polimérica é necessário que os oligómeros com cadeia maior tenham uma energia de ionização menor que os oligómeros de cadeia mais curta e que os próprios monómeros^[3].

1. Introdução

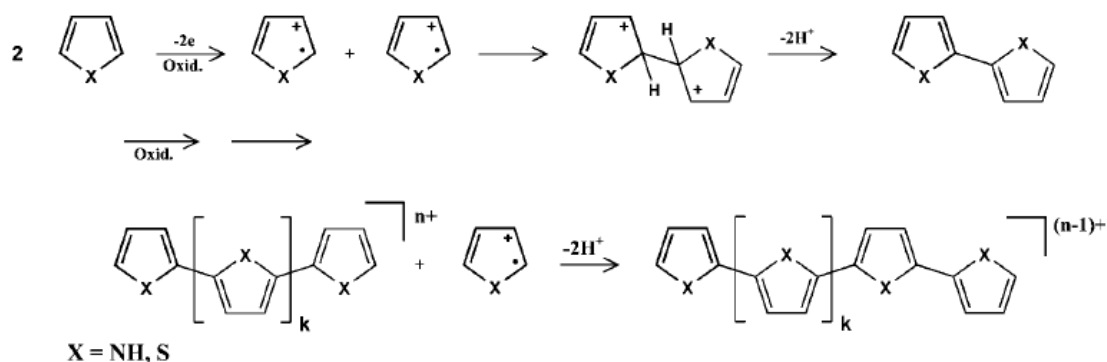


Fig. 1.4 – Exemplo da formação de um dímero a partir de dois radicais catião e crescimento do dímero por reacção com outros radicais catião; retirado de ^[9].

Junto do eléctrodo, quando a concentração de oligómeros é suficientemente alta, estes tornam-se localmente insolúveis e dá-se a sua precipitação no eléctrodo, formando núcleos de polímero na superfície do eléctrodo (fig. 1.5). O crescimento das cadeias depositadas no eléctrodo continua com a sua reacção com outros monómeros e oligómeros da solução, assim como por *crosslinking* com outras cadeias, formando um filme.

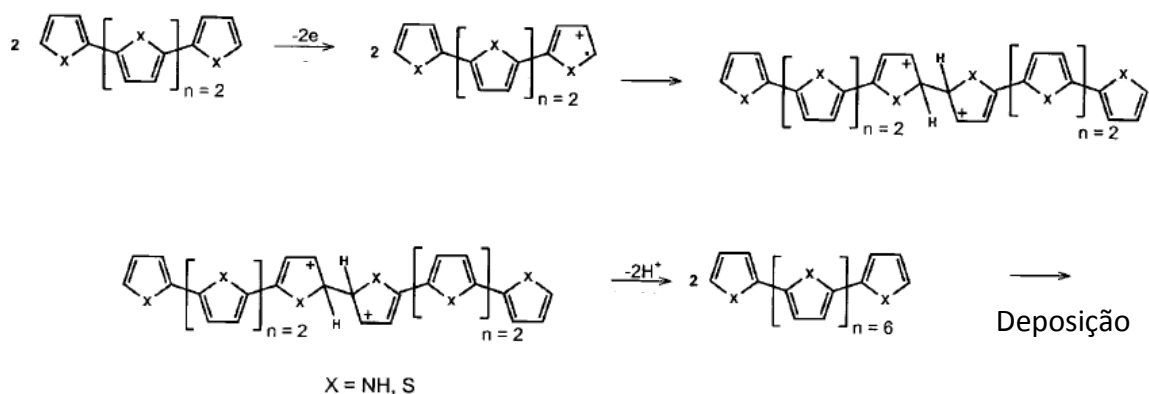


Fig. 1.5 – Exemplo da formação de um oligómero maior a partir de dois mais pequenos; adaptado de ^[9].

A electropolimerização é um processo fortemente controlado por difusão, visto que a transferência de carga é muito mais rápida do que a difusão dos monómeros do seio da solução para junto do eléctrodo^[3]. Isto faz com que praticamente todos os monómeros e oligómeros sejam mantidos no seu estado oxidado, criando junto do eléctrodo, um ambiente muito reactivo. Apesar disso, dado o elevado gradiente de concentração entre a zona junto de eléctrodo e o seio da solução, muitos oligómeros difundem para longe do eléctrodo, tentando equilibrar as concentrações deste sistema

dinâmico. Assim, alguma da carga gasta na oxidação de monómeros e formação de oligómeros não se reflecte na deposição de mais polímero.

1.3 Sistemas híbridos metal/polímero

Os polímeros condutores são materiais que se adaptam muito bem a diversas aplicações, já referidas anteriormente. A variedade de monómeros disponíveis, a possibilidade de co-polimerização e a funcionalização dos monómeros ou dos polímeros, são amplamente responsáveis por isso. No entanto, a formação de sistemas híbridos de metal/polímero tem-se mostrado muito versátil, aumentando exponencialmente as possibilidades de aplicação dos polímeros condutores. As suas estruturas condutoras e de elevada área superficial permitem que se dê a incorporação de partículas metálicas, quer por adsorção física, quer por meio de interações supramoleculares, formando um material composto que exhibe a combinação das propriedades de cada um dos componentes, podendo até apresentar valências que não estavam originalmente presentes em nenhum dos constituintes.

1.4 Incorporação de prata em matrizes poliméricas

Os sistemas híbridos de metal/polímero contendo prata são dos mais amplamente estudados. Neste âmbito, várias formas de incorporação de partículas de prata em matrizes poliméricas já foram utilizadas. Em particular, as mais relevantes são a electrodeposição, a deposição por via *electroless* e a adsorção física de partículas previamente formadas. A electrodeposição de metais em polímeros condutores consiste na redução de iões metálicos através da aplicação de um potencial catódico que será normalmente potenciostático (aplicação de um ou mais pulsos de potencial)^[13] ou potenciodinâmico, mais habitualmente utilizado em estudos redox^[14] ou em estudos relativos à aplicação destes sistemas em sensores^[15]. A incorporação por via *electroless* pode ser conseguida quer por “deposição *electroless*” em que um agente redutor em solução reduz os iões metálicos à superfície do polímero^[16, 17], ou por “precipitação *electroless*”. Esta última via baseia-se na capacidade de alguns polímeros, sob determinadas condições (pH, grau de dopagem), conseguirem reduzir iões metálicos. Este processo envolve a oxidação do polímero reduzindo simultaneamente os iões metálicos, seguindo-se uma conversão espontânea interna

1. Introdução

que reduz o polímero, estimulada pelas condições experimentais empregues, em particular pelo pH quando o equilíbrio de protonação/desprotonação seja relevante no processo de conversão redox do polímero. Desta forma, a deposição continua enquanto haja contacto entre o polímero e os iões metálicos^[18-20]. Por último, a incorporação de partículas metálicas por adsorção física também é um procedimento muito habitual, especialmente para a formação de sistemas com nanopartículas. Assim, são previamente preparados, separadamente, o polímero e as partículas metálicas. Seguidamente mergulha-se a superfície modificada com o polímero numa dispersão líquida, contendo as partículas preparadas. Durante a imersão, as partículas que acompanham o solvente para o interior da estrutura porosa do polímero, podem ficar retidas por adsorção física ou por meio de outras interações^[21, 22].

1.5 Objectivo

Neste trabalho pretende-se depositar espontaneamente prata em polímeros da família do tiofeno (fig. 1.6), nomeadamente em politiofeno (PTh), em poli-3-metiltiofeno (P3MeTh) e em poli-3,4-etilenodioxítiofeno (PEDOTh), bem como compreender melhor os mecanismos que levam à sua deposição, utilizando técnicas electroquímicas e microgravimétricas, como a microbalança de cristal de quartzo. Apesar do processo de precipitação *electroless* se cingir sobretudo à utilização de polímeros azotados, como a polianilina e o polipirrolo, escolheu-se utilizar três polímeros da família dos politiofenos. A deposição espontânea de partículas de prata, ou outros metais, em polímeros desta família, não tem sido particularmente alvo de muitos estudos, com excepção do PEDOTh, que já tem dado alguns resultados positivos nesta área^[21]. Apesar de se saber que a velocidade de difusão da prata em matrizes poliméricas é lenta, pretende-se obter materiais com uma dispersão homogénea de partículas de prata. Assim, conta-se com a capacidade dos átomos enxofre interagirem fortemente com os iões Ag^+ e com a prata metálica, para canalizarem o material depositado para o interior da matriz. Pretende-se ainda verificar a possibilidade da formação de nanopartículas *in situ* por este método, bem como avaliar se as características morfológicas da matriz polimérica influenciam o seu tamanho e forma.

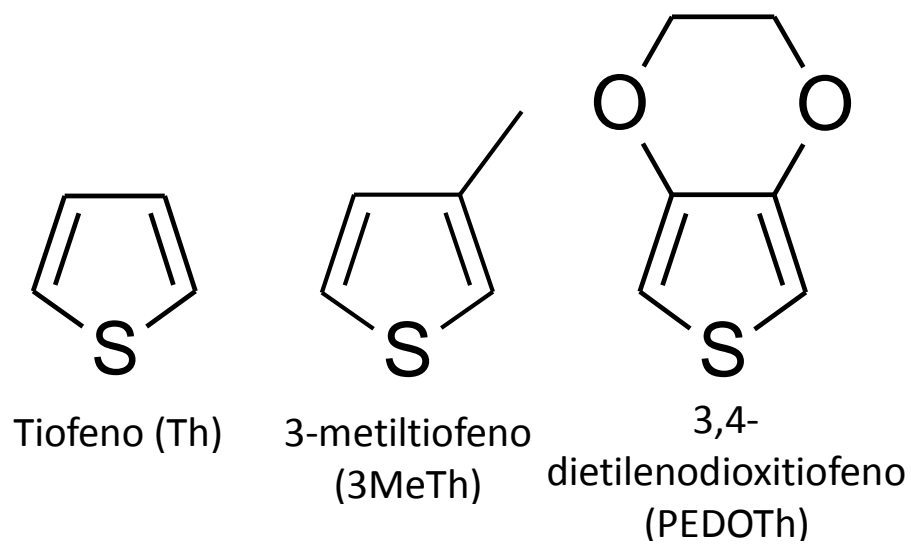


Fig. 1.6 – Estrutura dos três monómeros utilizados na formação dos polímeros presentes neste estudo.

1. Introdução

2. Parte Experimental

2. Parte Experimental

2.1 Reagentes e solventes

Acetonitrilo

O acetonitrilo (Fisher) foi utilizado como solvente na preparação da maioria das soluções utilizadas neste trabalho. Este solvente foi primeiramente seco com hidreto de cálcio durante cerca de 24 h, depois esteve em refluxo durante 3 h na presença de pentóxido de fosforo e posteriormente foi destilado.

Perclorato de lítio

Antes da sua utilização o perclorato de lítio (Merck) foi seco numa estufa (P selecta) a 55 °C. Este reagente foi utilizado como electrólito de suporte na maioria das soluções electrolíticas preparadas no decorrer deste trabalho.

3,4-etilenodioxitiofeno

O EDOT_h (Aldrich) foi adquirido comercialmente e não requereu purificação adicional. Este reagente foi um dos monómeros utilizados para formar os polímeros estudados neste trabalho.

Tiofeno

O tiofeno (Fluka) foi adquirido comercialmente e não requereu purificação adicional. Este reagente foi um dos monómeros utilizados para formar os polímeros estudados neste trabalho.

3-metiltiofeno

O 3-metiltiofeno (Aldrich) foi adquirido comercialmente e não requereu purificação adicional. Este reagente foi um dos monómeros utilizados para formar os polímeros estudados neste trabalho.

2. Parte Experimental

Nitrato de prata

O nitrato de prata (Panreac) foi adquirido comercialmente e não requereu purificação adicional. Este sal foi utilizado como fonte de iões metálicos na deposição de prata sobre os polímeros.

2.2 Equipamento

2.2.1 Instalação electroquímica

Todas as experiências electroquímicas foram efectuadas à temperatura ambiente e dentro de uma caixa de Faraday. O potenciostato utilizado foi um EG&G 273A Princeton Applied Research (fig. 2.1) e os dados gerados foram recolhidos em suporte informático, através do *software* Parstat Powersuite. Antes de cada ensaio as soluções foram desarejadas com azoto BIP que foi borbulhado durante 15 min.



Fig. 2.1 – Fotografia da instalação electroquímica, mostrando o potenciostato utilizado bem como a caixa de faraday dentro da qual se realizaram as experiências.

Ao longo deste trabalho foram utilizados dois tipos de células electroquímicas com os respectivos eléctrodos de trabalho e contra-eléctrodos. O eléctrodo de referência utilizado foi um eléctrodo saturado de calomelanos e foi comum às duas células. A primeira célula, de vidro, tinha dois compartimentos (fig. 2.2 A). Esta célula, equipada

com uma chapa de platina como contra-eléctrodo, foi utilizada para acomodar um eléctrodo de trabalho constituído por um disco de platina, de $0,2 \text{ cm}^2$ de área, montado em teflon e selado com resina epóxida (fig. 2.2 B). Antes de cada ensaio, este eléctrodo de trabalho foi polido mecanicamente com suspensões de alumina (Al_2O_3 , Buehler) com granulometrias sucessivamente mais finas (1; 0,3; $0,1 \mu\text{m}$) e posteriormente lavado com água.

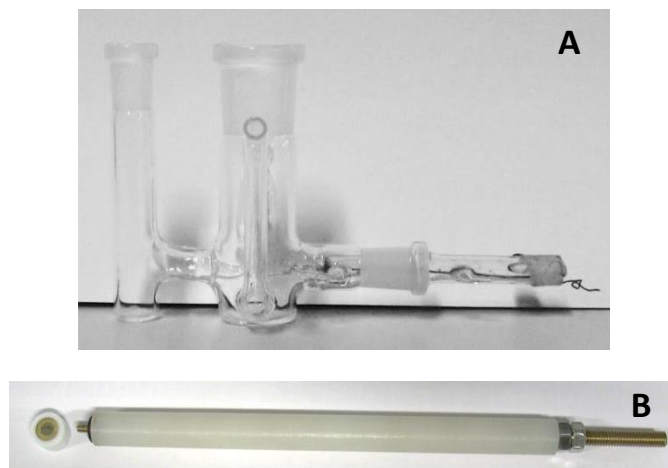


Fig. 2.2 – Célula electroquímica de dois compartimentos (A) e eléctrodo de platina montado em teflon e selado com resina epóxida, junto com o seu suporte (B).

A segunda célula foi apenas utilizada na preparação dos eléctrodos modificados que foram posteriormente caracterizados pelas técnicas microscópicas. Esta célula, de teflon, era composta por apenas um compartimento (fig. 2.3) e estava equipada com um fio de platina como contra-eléctrodo. O electrodo de trabalho utilizado era composto por um filme de 250 nm de platina evaporada sobre uma placa de 0,7 mm de vidro de borosilicato coberta por um pré-camada de crómio de 2,5 nm (arrandee). Este eléctrodo de trabalho, quando necessário, foi limpo, por imersão, numa solução “piranha” (H_2SO_4 (98%): H_2O_2 (30 vol.); 3:1 v/v) durante curtos intervalos de tempo ($\pm 30 \text{ s}$) sucessivos, até se observar novamente uma superfície brilhante, sem resíduos.

2. Parte Experimental

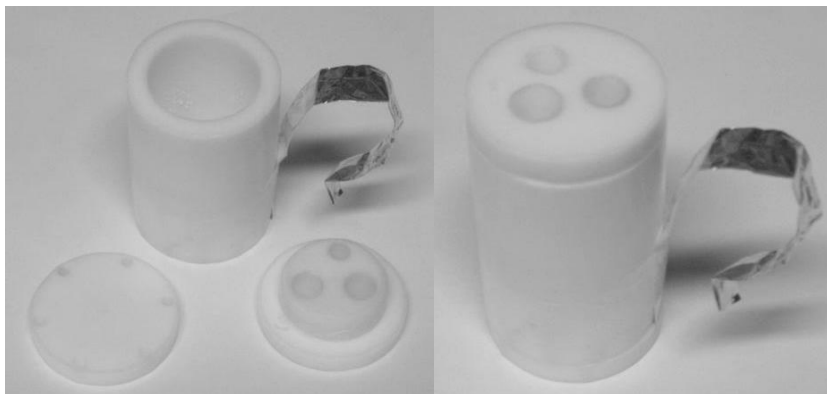


Fig. 2.3 – Célula electroquímica de um compartimento.

2.2.2 Outros Equipamentos

Utilizou-se uma balança digital (Kern, alj precisão $\pm 10^{-4}$ g) para efectuar as pesagens.

Recorreu-se a um microscópio óptico de feixe invertido (Axiovert 100A, Carl Zeiss) para examinar a homogeneidade dos polímeros na extensão do eléctrodo.

Utilizou-se um microscópio de força atómica (Multimode AFM/STM com um controlador nanoscope IIIa Digital Instruments, Veeco) para a caracterização morfológica e topográfica dos eléctrodos modificados.

Foi utilizado um microscópio electrónico de varrimento (JEOL, 7001F, Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope, FEG – SEM) para caracterizar morfológica e topograficamente os filmes. Este equipamento ainda estava equipado com um sistema de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia que permitiu identificar a composição atómica local ao longo da amostra.

Utilizou se uma microbalança de cristal de quartzo, composta por um oscilador e um analisador electroquímico (CH instruments, CHI420), para caracterizar os processos de deposição de material nos eléctrodos por variação de massa. Foram utilizados cristais de quartzo AT-cut 8 MHz, com discos de platina implantados de $0,2 \text{ cm}^2$ de área e 100 nm de espessura, que funcionam como eléctrodos de trabalho.

2.3 Procedimento experimental

2.3.1 **Preparação de polímeros derivados do tiofeno**

Os filmes poliméricos foram crescidos potenciostaticamente em eléctrodos de trabalho de platina recorrendo à técnica de cronoamperometria e a sua electroactividade foi avaliada pela técnica de voltametria cíclica.

Estas técnicas electroquímicas foram efectuadas numa célula electroquímica, recorrendo a sistema de três eléctrodos (electodo de trabalho (ET), electrodo de referencia (ER) e contra-electrodo (CE)), os quais foram imersos na solução electrolítica.

Nos ensaios cronoamperométricos, foi aplicado um potencial inicial ao qual não ocorre reacção. Seguidamente, o ET foi submetido a um potencial final, ao qual a reacção em estudo se dá, controlada por difusão. Durante os ensaios, a corrente é medida em função do tempo.

Voltamétrica cíclica consiste na aplicação de varrimentos potenciodinâmicos entre valores de potenciais bem definidos, a uma velocidade constante. Normalmente são definidos dois valores de potencial, inicial e final entre os quais são feitos um determinado número de varrimentos nos dois sentidos, mas podem ainda ser definidos um ou mais valores de potenciais intermédios, onde se dá a inversão do sentido do varrimento, conferindo maior versatilidade à utilização desta técnica. Nestes ensaios é medida a corrente em função do potencial aplicado. A voltametria cíclica permite identificar os intervalos de potencial aos quais se dão os processos de oxidação e redução do material presente nos eléctrodos modificados. Esta técnica ainda permite recolher informação sobre a cinética e reversibilidade dos processos, através da análise da intensidade de corrente de pico e da quantidade de carga envolvida nos processos, respectivamente. O intervalo de potencial analisado foi estabelecido individualmente para cada polímero por forma a abranger todos os seus processos de redox relevantes.

2. Parte Experimental

Síntese do PEDOT

O PEDOT foi crescido num eléctrodo de platina, acondicionado a uma célula electroquímica contendo uma solução 0,01 M de EDOT e 0,1 M de LiClO₄. Para tal, foi aplicado um potencial de 1,25 V até que uma carga de 75 mC.cm⁻² fosse consumida.

Os filmes crescidos desta forma foram caracterizados por voltametria cíclica de dois percursos entre os potenciais de -0,8 e 0,8 V, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

Síntese do PMeT

O poli 3-metiltiofeno foi crescido num eléctrodo de platina, acondicionado a uma célula electroquímica contendo uma solução 0,60 M de 3-metiltiofeno e 0,1 M de LiClO₄. Para tal, foi aplicado um potencial de 1,40 V até que uma carga de 75 mC.cm⁻² fosse consumida.

Os filmes crescidos desta forma foram caracterizados por voltametria cíclica de dois percursos entre os potenciais de 0,0 e 1,0 V, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

Síntese do PTh

O politiofeno foi crescido num eléctrodo de platina, acondicionado a uma célula electroquímica contendo uma solução 0,60 M de tiofeno e 0,1 M de LiClO₄. Para tal, foi aplicado um potencial de 1,80 V até que uma carga de 75 mC.cm⁻² fosse consumida.

Os filmes crescidos desta forma foram caracterizados por voltametria cíclica de dois percursos entre os potenciais de 0,0 e 1,2 V, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

2.3.2 Deposição de prata nos polímeros

Foram preparados quatro eléctrodos modificados diferentes para cada um dos três polímeros em estudo. A cada filme foi atribuído um nome de acordo com a tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Nomenclatura atribuída aos filmes poliméricos.

<u>Sem prata</u>		<u>Com prata</u>	
PEDOT _h red	PEDOT _h ox	PEDOT _h Ag red	PEDOT _h Ag ox
P3MeTh red	P3MeTh ox	P3MeTh Ag red	P3MeTh Ag ox
PTh red	PTh ox	PTh Ag red	PTh Ag ox

A nomenclatura atribuída reflecte a natureza do polímero bem como o tipo de tratamento que foi efectuado após a sua síntese e caracterização electroquímica. Para cada polímero, dois exemplares foram oxidados ao valor de limite anódico, da respectiva voltametria cíclica e as outras duas amostras foram reduzidas ao valor de potencial do limite catódico. Este tratamento reflecte-se na presença de “ox” e “red”, respectivamente, no nome atribuído. A deposição espontânea de prata, nos eléctrodos modificados com filmes poliméricos, foi efectuada imediatamente a seguir e reflecte-se na nomenclatura pela presença de um “Ag” no nome. Este processo consistiu na imersão do respectivo eléctrodo numa solução 0,001 M de nitrato de prata em acetonitrilo, contendo 0,1 M de perclorato de lítio, durante 10 min, e, ao longo desse tempo, foi sendo registado o potencial de circuito aberto do sistema. Para cada polímero, apenas numa amostra “ox” e “red” foi depositada prata. Da mesma forma, as duas amostras livres de prata de cada polímero, também foram submetidas a um processo semelhante, recorrendo a uma solução 0,1 M de perclorato de lítio não contendo nenhum sal de prata. Esta metodologia tem como objectivo permitir tirar ilações comparativas entre os filmes que foram submetidos à presença de prata e os não que foram.

2.3.3 Caracterização morfológica, topográfica e composicional

Das doze amostras finais foram seleccionadas sete para efectuar a caracterização por AFM e SEM: PEDOT_h red, PEDOT_h Ag red, PEDOT_h Ag ox, P3MeTh red, P3MeTh Ag red, PTh red e PTh Ag red.

2. Parte Experimental

Microscopia de Força Atómica

A caracterização morfológica e topográfica por AFM foi efectuada no microscópio de força atómica apresentado na fig. 2.4.



Fig. 2.4 – Fotografia do microscópio de força atómica utilizado.

A AFM faz parte de um conjunto de técnicas de microscopia de varrimento de sonda (SPM) que se baseiam em varrimentos lineares sucessivos ao longo da amostra utilizando uma sonda física^[23]. Destes varrimentos são produzidas imagens que traduzem as interacções entre a sonda e a amostra ao longo da experiência. A resolução das imagens depende muito da técnica utilizada mas, como os materiais piezoeléctricos do microscópio têm a capacidade de fazer movimentos muito precisos à escala sub-nanométrica, as resoluções são normalmente muito altas, podendo ir até, com recurso a determinadas técnicas, à escala atómica.

Os dados obtidos são normalmente representados em imagens de computador 2D às quais é atribuída uma cor fictícia, cuja intensidade representa a magnitude das interacções em cada ponto, sendo também possível representa-las em 3D.

A AFM em particular utiliza como sonda uma ponta muito afiada feita normalmente de silício ou nitreto de silício, presa a um *cantilever* que vai sofrendo deflexões provocadas pelas forças repulsivas ou atractivas que se exercem entre a ponta e a amostra. No lado superior do *cantilever* é incidido um laser que é reflectido em direcção a um fotodíodo. Ao longo dos varrimentos as deflexões do *cantilever* variam o ângulo de reflexão do laser, fazendo com que a posição do feixe no fotodíodo se altere

(fig. 2.5). A diferença de intensidade entre as distintas partes do fotodíodo permite determinar a deflexão sofrida pelo *cantilever*, que segundo a lei de Hooke é proporcional à força e dependente da sua constante de mola.

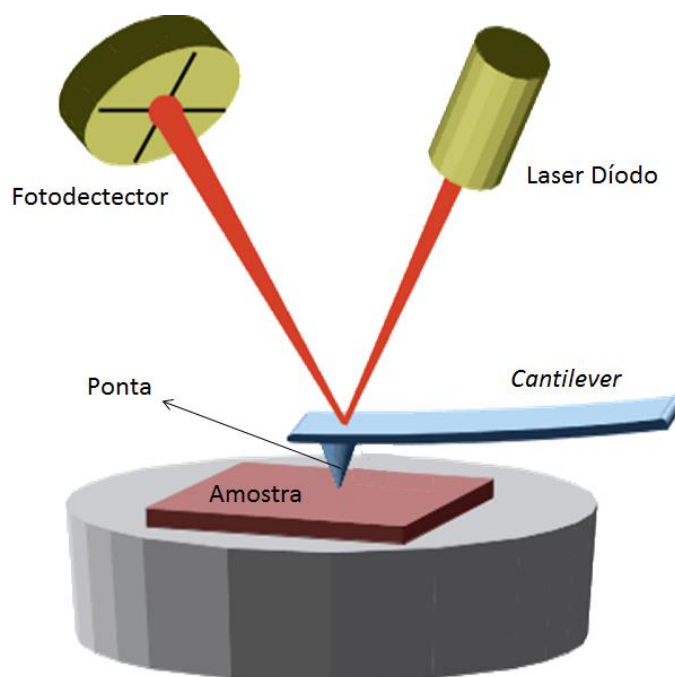


Fig. 2.5 – Esquema representativo da leitura de resposta durante um ensaio de AFM.

Há vários modos de funcionamento da técnica de AFM: o modo contacto, o modo intermitente ou *tapping* e o modo não-contacto. Estes modos devem ser escolhidos de acordo com o tipo de amostra e informação pretendida.

Neste trabalho apenas o modo intermitente foi utilizado, que é o mais adequado para o tipo de amostras pliméricas em estudo neste trabalho. O modo intermitente produz normalmente resultados com melhor resolução que o modo não-contacto e permite fazer varrimentos sem danificar a amostra, ou causando danificações mínimas, muito menores do as resultantes da aplicações do modo contacto nestes materiais.

No modo intermitente o *cantilever* oscila com uma frequência determinada, da ordem dos kHz, e com uma grande amplitude. Assim ao longo de um varrimento a ponta vai tocando suavemente na amostra e saindo da zona de contacto da superfície de forma intermitente e, ao longo deste processo, a oscilação do *cantilever* vai sendo perturbada pelas interacções entre a ponta e amostra. Quando a ponta se está aproximar da amostra esta sente forças atractivas de van der Waals que a puxam em direcção à superfície, por outro lado quando a ponta já está muito próxima da

2. Parte Experimental

superfície, as interacções entre as camadas electrónicas dos materiais da superfície e da ponta resultam em forças repulsivas, e assim sucessivamente. Utilizando este modo é possível retirar informação sobre a viscoelasticidade e dureza da amostra através da monitorização da variação de fase do *cantilever*, em simultâneo com a análise topográfica.

Microscopia Electrónica de Varrimento

A caracterização por SEM^[24] forneceu bastante informação relevante, no que diz respeito à topografia, morfologia e composição das amostras. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de electrões de elevada energia na amostra e posterior análise da radiação gerada pelas interacções consequentes. É uma técnica não destrutiva mas requer que as amostras sejam estáveis sob vácuo e que tenham alguma condutibilidade. Para amostras não condutoras é normalmente necessário recobrir a amostra com uma camada de um material condutor, geralmente de ouro.

O feixe de electrões é produzido numa fonte que contem um cátodo, normalmente de tungsténio ou hexaboreto de lantânio e um ânodo. Os electrões são gerados no cátodo pela aplicação de uma diferença de potencial da ordem dos kV e são atraídos pelo ânodo sendo acelerados nessa direcção. Durante o percurso um sistema de lentes condensa e direcciona o feixe para a abertura da objectiva. O feixe, ao chegar à amostra interage de diversas formas e produz vários tipos de radiação, no entanto esta técnica pretende apenas analisar os electrões secundários ou os electrões retro-difundidos.

Os electrões secundários, gerados nas colisões inelásticas, são de baixa energia e por isso são detectados perto da superfície da amostra, gerando imagens computacionais com informação morfológica e topográfica. Os electrões retro-difundidos, provenientes de colisões elásticas são produzidos maioritariamente por elementos mais pesados logo é possível distinguir os locais com elementos de números atómicos diferentes nas imagens geradas desta forma.

É possível também analisar os raios-X produzidos para fazer uma análise da composição elementar, em pontos escolhidos da amostra, com recurso à técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia. Estes raios-X são gerados também

como consequência de colisões quando um electrão de uma camada exterior ocupa um buraco mais interior deixado pelo electrão excitado na colisão.

2.3.4 Ensaios de Microbalança Electroquímica de Cristal de Quartzo

A utilização da EQCM foi muito útil na compreensão dos mecanismos de deposição de prata nos filmes poliméricos estudados. O equipamento utilizado é composto por um oscilador e um analisador electroquímico.

Esta técnica permite recolher dados microgravimétricos ao longo das experiências electroquímicas efectuadas, recorrendo às propriedades piezoeléctricas do quartzo. O eléctrodo utilizado contém um cristal de quartzo, em forma de disco, onde foram depositados dois filmes de platina, um em cada face, e adaptados os respectivos contactos. (fig. 2.6 A) Durante as experiências, apenas um dos lados do cristal está em contacto com a solução, funcionando como eléctrodo de trabalho, enquanto o outro lado do eléctrodo é ligado ao oscilador. Este tipo de eléctrodo é adaptado numa célula de teflon de um compartimento própria para EQCM (fig. 2.6 B). O sistema de três eléctrodos utilizado ainda engloba um eléctrodo saturado de calomelanos como ER e um fio de platina como CE.



Fig. 2.6 – Eléctrodo (A) e célula de teflon (B) utilizados nas experiências de EQCM.

Durante as experiências o eléctrodo vai oscilando com uma frequência que vai sendo alterada consoante as variações de massa que ocorrerem no eléctrodo. Esta proporcionalidade é inversa e é descrita pela equação de Sauerbrey (Eq. 2.1). Para a aplicação correcta desta equação, todo o material depositado deve estar sincronizado na mesma frequência de oscilação que o cristal de quartzo. Isto acontece quando o filme depositado é rígido ou bastante fino e homogéneo, para que as suas características viscoelásticas não interfiram na sua frequência de oscilação^[25, 26].

2. Parte Experimental

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m \quad \text{Eq. 2.1}$$

Na equação Δf representa a variação da frequência de oscilação em Hz, Δm a variação de massa em g, f_0 a frequência de oscilação fundamental da microbalança em Hz, A a área do eléctrodo em cm^2 , ρ_q a densidade do quartzo em g.cm^{-3} e μ_q o módulo de deformação do quartzo em $\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-2}$.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

3. Apresentação e Discussão de Resultados

3.1 Síntese dos polímeros derivados do tiofeno

Os monómeros presentes neste estudo foram todos polimerizados potenciostaticamente, recorrendo-se à técnica de cronoamperometria. Os monómeros começam a sofrer oxidação assim que é aplicado o potencial final, sendo este processo oxidativo controlado por difusão. Estas espécies, bastante instáveis e muito reactivas, reagem logo junto do eléctrodo com outros monómeros formando oligómeros. Estes oligómeros, maiores e mais estáveis, permanecem na sua maioria junto do eléctrodo, visto que o tamanho dificulta a sua difusão. Assim, a concentração destas espécies junto do eléctrodo, aumenta rapidamente, tornando-se suficiente para que os oligómeros deixem de ser solúveis e precipitem no eléctrodo. Este processo de precipitação continua em simultâneo com o aumento das cadeias poliméricas já depositadas. As propriedades dos filmes poliméricos obtidos, podem ser diferentes consoante as condições experimentais utilizadas. Neste trabalho, apesar de se estudar monómeros já relativamente bem conhecidos, procedeu-se a uma prévia optimização das condições experimentais empregues na síntese para obter os resultados mostrados seguidamente.

3.1.1 PEDOT_h

Os filmes poliméricos de PEDOT_h (fig. 2.1 B) foram obtidos a partir da polimerização do EDOT_h (fig. 2.1 A). O monómero impedido nas posições 3 e 4, apenas polimeriza a partir das posições 1 e 2, formando polímeros lineares e normalmente bastante porosos. Essa porosidade é devida a impedimentos estereoquímicos e forças de repulsão que condicionam o arranjo estrutural do filme. Os grupos éter, contento átomos de oxigénio, bastante electronegativos, têm um papel muito significativo na sua organização.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

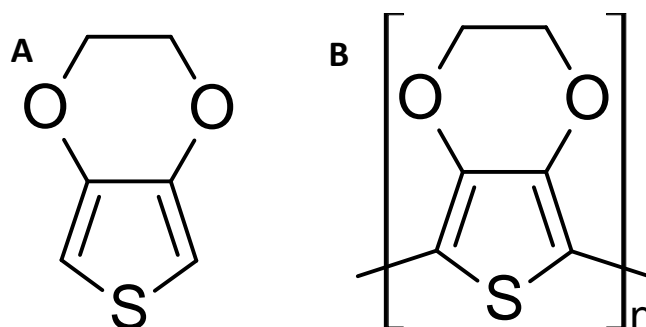


Fig. 3.1 – Estrutura do 3,4-etilenodioxítiofeno (A) e do poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (B).

O gráfico da figura 2.2 mostra um exemplo representativo do crescimento potenciostático do PEDOT_h, nas condições experimentais utilizadas neste estudo. Nos primeiros instantes ($t < 1$ s) nota-se uma grande variação de corrente. A corrente aumenta e diminui de forma brusca, devido à carga capacitiva da dupla camada. De seguida a corrente sobe até a um máximo ($j = -2,4$ mA/cm²; $t = 4$ s), envolvendo processos que correspondem à precipitação de material no eléctrodo e nucleação, seguidos de crescimento do polímero. Nos instantes seguintes ($t > 5$ s), dá-se um decréscimo da corrente, devido à diminuição da área superficial do polímero, provocada pela coalescência dos núcleos formados e continuação do seu crescimento, que colmata alguma da porosidade do polímero.

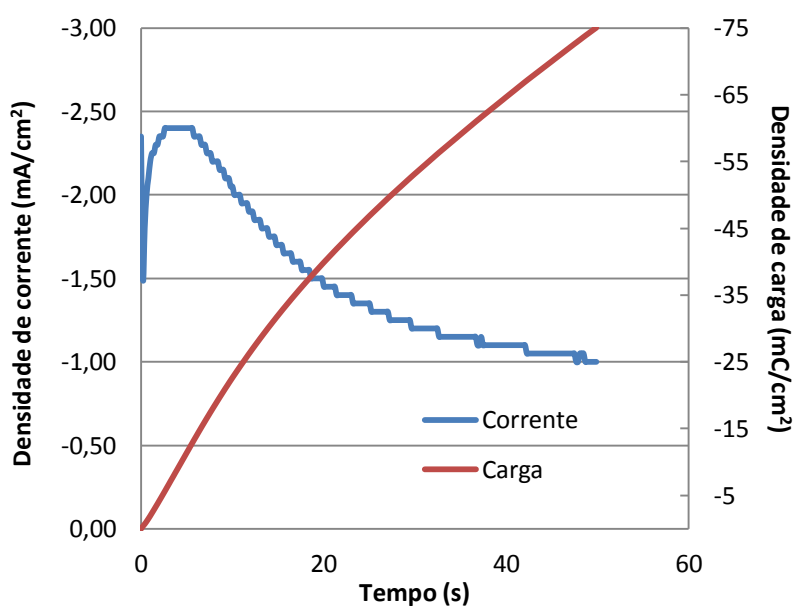


Fig 3.2 - Exemplo representativo do crescimento potenciostático do PEDOT_h num eléctrodo de platina, mergulhado numa solução 10^{-2} M de EDOT_h e 0,1 M de LiClO₄ em acetonitrilo, pela aplicação de 1,25 V vs. SCE, até que uma carga de 75mC/cm² fosse consumida.

Na figura 2.3 pode ver-se um exemplo representativo da caracterização electroquímica dos filmes de PEDOT_h. No varrimento anódico, pode verificar-se que o início da oxidação do polímero se dá a cerca de -0,4 V, provocando a partir daí, um aumento de corrente que chega a um máximo de -0,92 mA/cm² a um potencial de 0,00 V vs. SCE. O pico de oxidação que se verifica no voltamograma é bastante largo, apresentando uma segunda banda mais ténue ao potencial de 0,2 V. mostra que existe uma dispersão considerável do tamanho das cadeias poliméricas no filme, visto que a oxidação se estende por um intervalo alargado de potencial. O processo catódico apresenta uma banda muito ténue que se evidencia mais ao potencial de 0,05 V. Esta banda é representativa da primeira parte do processo de redução do polímero que se dá de forma bastante lenta. Ao potencial de -0,4 V começa a haver um aumento de corrente catódica, até a um máximo de 0,78 mA/cm², ao potencial de -0,61 V. Como explicado anteriormente por Abrantes *et. al*, através de estudos elipsométricos, a redução do PEDOT_h dá-se em dois passos. Numa primeira fase o polímero é parcialmente descarregado, e à medida que o potencial é reduzido, o polímero vai-se tornando mais compacto. Nesta forma mais compacta, o fluxo iónico, também necessário para possibilitar a redução do polímero, é condicionado. Assim, o polímero vai requerer a aplicação de um sobrepotencial relativamente elevado para que o segundo passo de redução se dê^[12]. O processo catódico deste polímero vai ser abordado mais detalhadamente na análise dos dados de EQCM.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

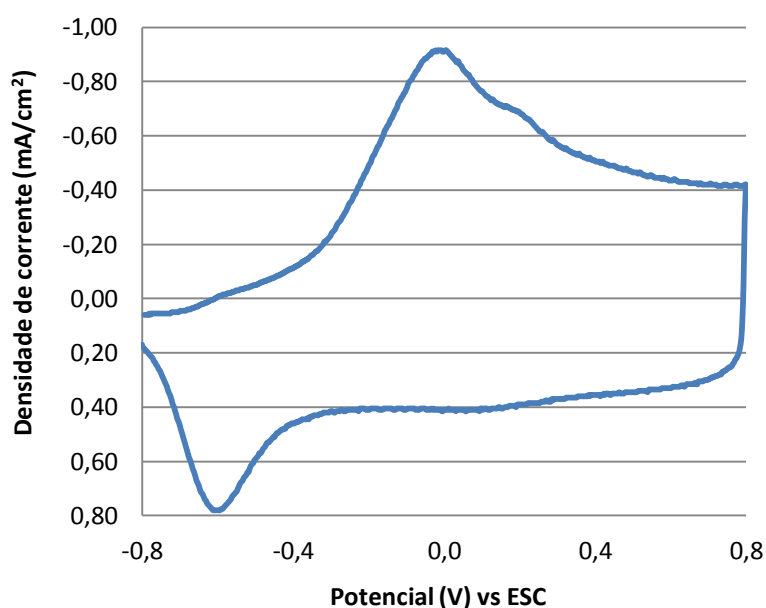


Fig 3.3 – Exemplo representativo da caracterização electroquímica do PEDOT numa solução de 0,1 M LiClO₄ em acetonitrilo, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s. Filme formado nas condições indicadas na fig. 2.2.

3.1.2 P3MeTh

Os filmes poliméricos de P3MeTh (fig. 2.4 B) foram obtidos a partir da polimerização do 3MeTh (fig. 2.4 A). O monómero, impedido na posição 3, normalmente apenas polimeriza a partir das posições 1 e 2. Apesar de a posição 4 não ter um grupo substituinte para evitar a polimerização ramificada, o grupo metilo da posição 3 cria um impedimento estereoquímico suficiente para reduzir drasticamente a reactividade da posição 4. Pretende-se assim, que os polímeros de 3MeTh sejam o mais lineares possível para que a condutividade do filme final não seja afectada.

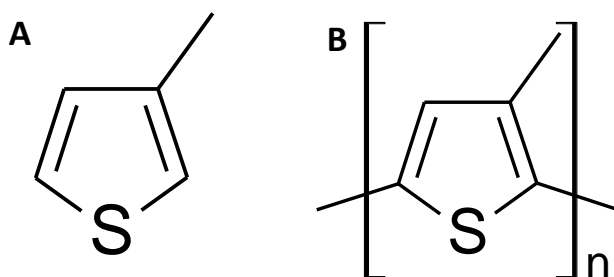


Fig. 3.4 – Estrutura do 3-metiltiofeno (A) e do poli(3-metiltiofeno) (B).

O gráfico da fig. 2.5 mostra um exemplo representativo do crescimento potencioestático do P3MeTh num eléctrodo de platina. Os diferentes passos envolvidos na electrodeposição do P3MeTh já foram bem estudados^[27]. Assim como no crescimento do PEDOT_h, o pico de corrente que ocorre nos primeiros instantes ($t < 1$ s) deve-se à carga capacitiva da dupla camada (A). A zona B-C é atribuída à nucleação, resultando num aumento de corrente. Seguidamente, a corrente continua a subir até a um máximo local ($j = -0,51 \text{ mA/cm}^2$; $t = 2,4 \text{ s}$), sofrendo um pequeno abrandamento, durante o qual não se verifica aumento de corrente num intervalo de tempo de meio segundo (D). É nesta zona C-D que se dá a coalescência dos núcleos formados, reduzindo a área específica. O crescimento do polímero e espessamento do filme dá-se nas zonas D-E e E-F. Nestas zonas, a taxa de crescimento do polímero não é sempre constante, verificando-se em E uma variação no declive da curva de corrente/tempo. No crescimento apresentado na fig. 2.5, o ponto E corresponde a aproximadamente 18 mC/cm^2 , coincidindo com o intervalo $15\text{-}20 \text{ mC/cm}^2$ referido em ^[27] como zona de aparecimento desta inflexão.

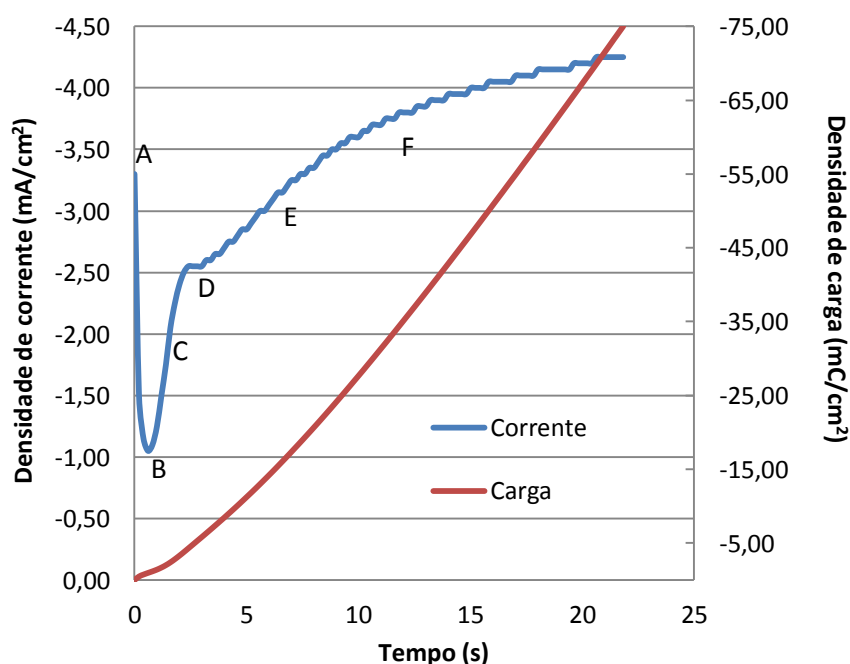


Fig 3.5 - Exemplo representativo do crescimento potencioestático do P3MeTh num eléctrodo de platina, mergulhado numa solução 0,6 M de 3MeTh e 0,1 M de LiClO_4 em acetonitrilo, pela aplicação de 1,40 V vs. SCE, até que uma carga de 75 mC/cm^2 fosse consumida.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

Na figura 2.6 está ilustrada a caracterização electroquímica de filmes de P3MeTh. Os voltamogramas obtidos assemelham-se muito às caracterizações já reportadas na literatura, para polímeros um pouco mais finos mas crescidos nas mesmas condições^[28]. No varrimento anódico, dá-se o início da oxidação do polímero a aproximadamente 0,4 V, notando-se um aumento de corrente, que segue até um máximo de $-1,27 \text{ mA/cm}^2$, que se dá aos 0,66 V. Este pico anódico é mais estreito que aquele verificado na caracterização do PEDOT. Isto pode dever-se a uma menor dispersão do tamanho das cadeias poliméricas ou a uma maior facilidade de transferência de carga e mobilidade iónica. O processo catódico apresenta duas bandas de redução, pouco evidenciadas, aos potenciais de 0,59 e 0,20 V.

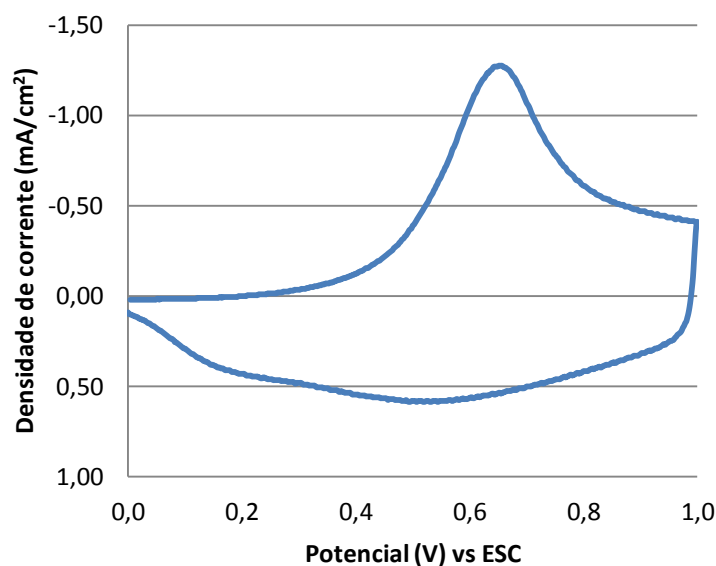


Fig 3.6 – Exemplo representativo da caracterização electroquímica do P3MeTh numa solução de 0,1 M LiClO_4 em acetonitrilo, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s. Filme formado nas condições indicadas na fig. 2.5.

3.1.3 PTh

Pela polimerização do Th (fig. 2.7 A) foram obtidos os filmes de PTh (fig. 2.7 B). Este monómero não contém substituintes, em nenhuma das posições 2 a 5, pelo que a sua polimerização vai ser menos condicionada estruturalmente do que a do EDOT ou 3MeTh, podendo assim fazer ligações com outros monómeros por qualquer umas destas quatro posições. Apesar da polimerização ramificada ter mais relevância neste

polímero do que no PEDOT_h ou P3MeTh, a polimerização 2-5 acontece mais regularmente, uma vez que oferece a possibilidade dos monómeros da cadeia assumirem uma conformação quinoidal. Esta conformação, como referido em ^[7, 8], é responsável em grande parte pela estabilização dos polarões e bipolarões formados pela oxidação.

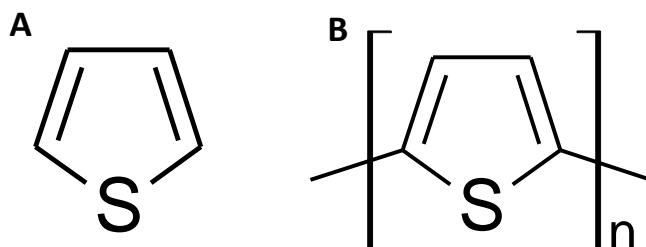


Fig. 3.7 – Estrutura do tiofeno (A) e do politiofeno (B).

O gráfico da fig. 2.8 mostra um exemplo representativo do crescimento potencioestático do PTh num eléctrodo de platina. O crescimento do PTh apresenta um aumento de corrente muito elevado logo nos instantes iniciais, chegando a um máximo local ($j = -39 \text{ mA/cm}^2$; $t = 0,3 \text{ s}$) quinze vezes superior aos valores de densidade de corrente verificados nos máximos locais dos crescimentos do PEDOT_h e do P3MeTh. Assim, o pico de corrente relativo à carga capacitiva da dupla camada ficou mascarado pelo sinal de crescimento do polímero. Este crescimento dá-se muito mais rapidamente que os crescimentos do PEDOT_h e do P3MeTh. A razão que leva a tal, prende-se com o facto de o Th ser uma molécula mais estável que o 3MeTh e que o EDOT_h. Assim, este monómero vai produzir iões radical mais reactivos, visto que não são estabilizados por nenhum grupo substituinte. Para além disso, a estabilidade elevada do monómero reflecte-se na necessidade de se aplicar um potencial mais elevado (1,80 V), visto que, consequentemente, a sua energia de ionização também é maior.

O crescimento do PTh, apesar de ter sido feito com uma concentração de monómero superior, teve um perfil semelhante ao crescimento apresentado em ^[29], no qual foi utilizada uma tensão de 1,6 V, uma concentração de monómero de 10^{-2} M e um electrólito de suporte com um catião diferente. O crescimento do filme de PTh passa

3. Apresentação e Discussão de Resultados

por etapas semelhantes àsquelas já explicadas para o 3-metiltiofeno e encontram-se reportadas em ^[30].

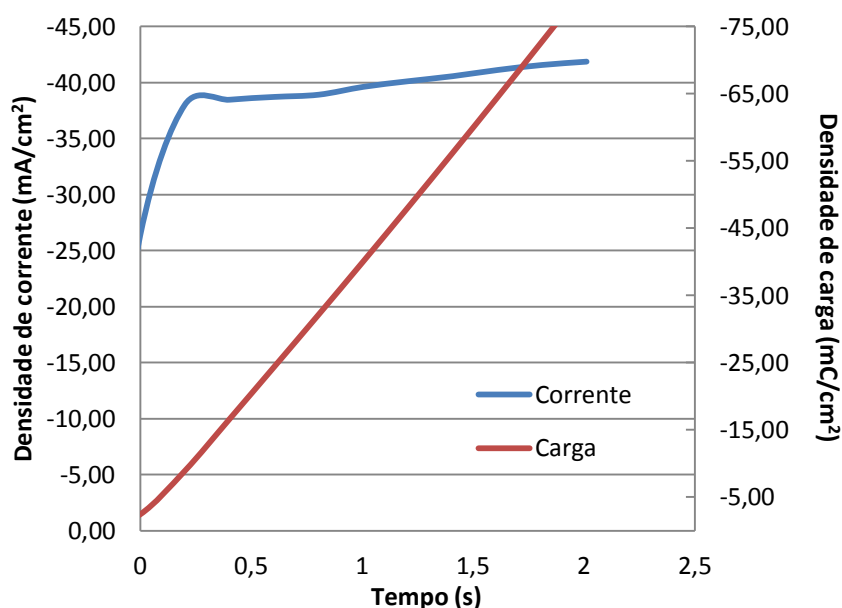


Fig 3.8 - Exemplo representativo do crescimento potencioestático do PTh num eléctrodo de platina, mergulhado numa solução 0,6 M de Th e 0,1 M de LiClO₄ em acetonitrilo, pela aplicação de 1,80 V vs. SCE, até que uma carga de 75mC/cm² fosse consumida.

Na figura 2.9 pode ver-se a representação de uma caracterização electroquímica típica dos filmes de PTh. No varrimento anódico, verifica-se o começo da oxidação do polímero a aproximadamente 0,5 V, seguindo-se um aumento de corrente que chega a um máximo de -1,34 mA/cm² a 1,0 V. O varrimento inverso apresentou apenas uma banda de redução bastante pronunciada, com um máximo de 0,88 mA/cm² a 0,71 V.

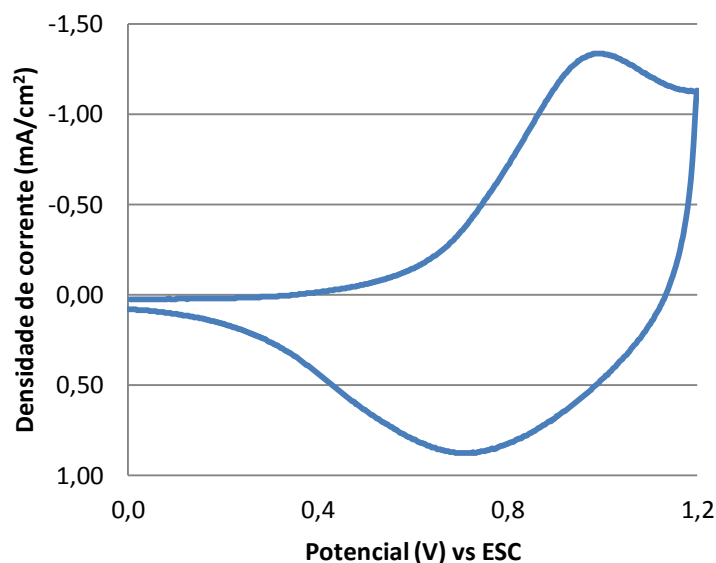


Fig 3.9 – Exemplo representativo da caracterização electroquímica do PTh numa solução de 0,1 M LiClO₄ em acetonitrilo, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s. Filme formado nas condições indicadas na fig. 2.8.

3.2 Deposição de prata e caracterização dos eléctrodos modificados

Para a investigação do processo de incorporação de prata nos filmes poliméricos estes foram imersos em soluções isentas de Ag⁺ e contendo este ião metálico. A nomenclatura usada reflecte a ausência ou presença deste ião na solução electrolítica de teste. Os filmes poliméricos foram imersos nas referidas soluções após terem sido extensamente reduzidos ou oxidados por aplicação de valores de potencial adequados, em solução de 0,1M LiClO₄/CH₃CN. A designação destes filmes envolve o sufixo “red” ou “ox” de acordo com o estado de oxidação do filme no momento da sua imersão na solução de teste.

3.2.1 PEDOT_h

Durante os ensaios de deposição de prata nos filmes de PEDOT_h foi sendo registado o potencial de circuito aberto do sistema. Os resultados obtidos são mostrados na fig. 2.10.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

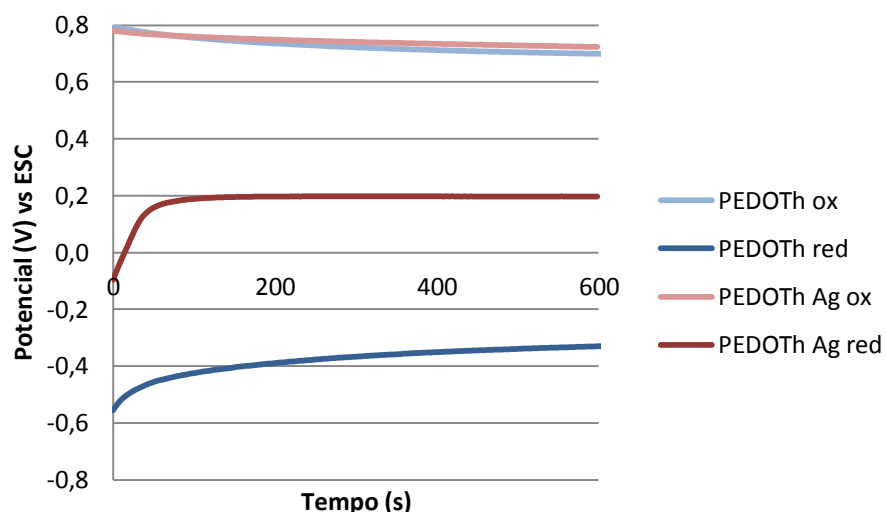


Fig 3.10 – Medição do potencial de circuito aberto de eléctrodos modificados com um filme de PEDOT_h, mergulhados numa solução 0,1 M de LiClO₄, contendo 10⁻⁴ M de AgNO₃ no caso das experiências relativas às curvas com “Ag” no nome.

Nos ensaios com o PEDOT_h oxidado, não se consegue verificar uma grande diferença entre as curvas do PEDOT_h ox, cujo ensaio foi feito na ausência de prata, e do PEDOT_h Ag ox, que foi mergulhado na solução contendo iões Ag⁺. As curvas mostram que o PEDOT_h oxidado foi sendo reduzido lentamente, e a presença de prata não interferiu neste processo espontâneo. Nos ensaios com PEDOT_h reduzido, a curva relativa ao PEDOT_h Ag red foi bem diferente da oxidação espontânea do polímero na ausência de iões de prata (PEDOT_h red). Assim, verifica-se que na presença de prata, a oxidação do polímero é rápida até um valor de potencial próximo de 0,2 V. Esta reacção de oxidação-redução espontânea, dá-se por formação de um par galvânico (deslocamento galvânico), visto que o potencial de redução da prata neste meio é maior que o do polímero. Ao fim de 90 s, o potencial de circuito aberto começa a estabilizar muito perto dos 0,2 V.

Na fig. 2.11 apresenta-se a caracterização electroquímica dos filmes de PEDOT_h oxidado (A) e PEDOT_h reduzido (B) após exposição às soluções de teste.

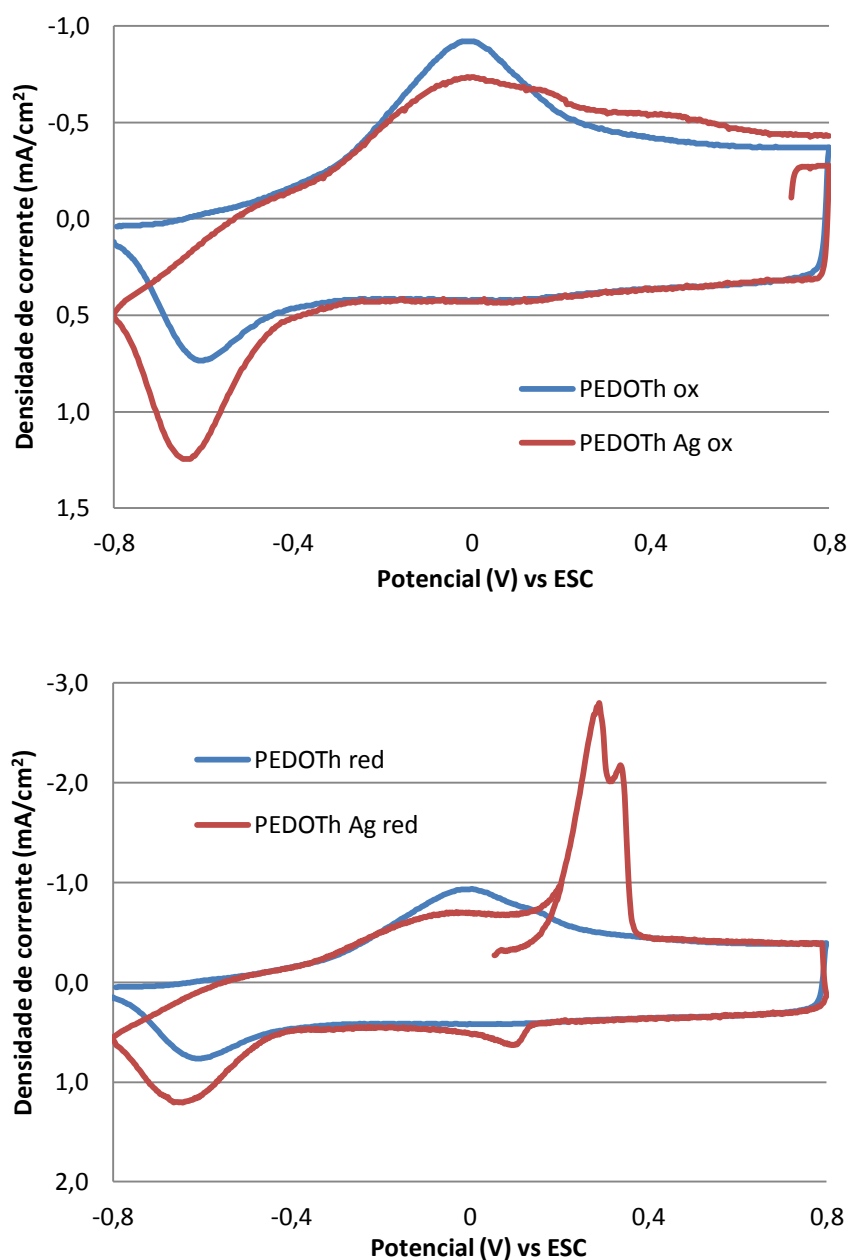


Fig 3.11 – Caracterização electroquímica dos filmes de PEDOT oxidado (A) e PEDOT reduzido (B), numa solução de 0,1 M LiClO₄ em acetonitrilo, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

Os voltamogramas da fig. 2.11 (A) são bastante semelhantes, na medida em que não se consegue verificar nenhum pico de oxidação (ou redução) relativo à presença de prata no polímero. Assim, conclui-se que a deposição de prata no PEDOT Ag ox não ocorreu de forma mensurável. As diferenças verificadas nos voltamogramas estão relacionadas com o estado de oxidação inicial. O PEDOT ox começou o varrimento a partir de -0,8 V, sendo estabilizado a esse potencial durante 2 min. Enquanto o

3. Apresentação e Discussão de Resultados

PEDOT_h Ag ox começou o varrimento a partir do potencial de circuito aberto, para não haver a possibilidade de redução dos iões de prata que pudessem estar ainda no polímero. Isto levou ao aparecimento de uma banda de redução mais intensa a -0,62 V para o PEDOT_h Ag ox, visto que o polímero se encontrava num estado mais oxidado que o PEDOT_h ox, quando iniciou o varrimento catódico. Não é no entanto de excluir, apesar da lavagem do eléctrodo modificado, a possibilidade de serem electroreduzidos iões de prata que possam ter difundido para o seio da matriz polimérica quando exposta à solução de teste.

A caracterização electroquímica dos filmes de PEDOT_h red e PEDOT_h Ag red mostraram-se bem diferentes. No voltamograma do PEDOT_h Ag red foi possível verificar uma banda dupla muito intensa no varrimento anódico, com máximos a 0,29 V e 0,34 V que apresentam densidades de correntes de -2,69 mA/cm² e -2,18 mA/cm². Esta banda é relativa à oxidação da prata depositada no polímero, semelhante àquela mostrada em ^[21] para uma experiência análoga. No processo catódico, ainda é possível ver uma banda de redução da prata a 0,09 V com uma densidade de corrente de 0,63 mA/cm². Esta banda, muito menos intensa que a banda de oxidação da prata, deve-se apenas à redução de uma pequena porção de iões de prata que ficam aprisionados no polímero ou próximos dele, após a oxidação^[21]. Relativamente à banda de redução do polímero a -0,63 V, esta apresenta-se um pouco mais intensa que a respectiva banda do PEDOT_h red, pelas mesmas razões já explicadas para o caso dos filmes de PEDOT_h ox e PEDOT_h Ag ox.

Caracterização morfológica, topográfica e composicional

A caracterização morfológica, topográfica e composicional efectuada por SEM/EDS, forneceu muita da informação que ajudou a confirmar as ilações retiradas dos resultados electroquímicos. A fig. 2.12 mostra as imagens de SEM do PEDOT_h Ag ox, captadas por análise de electrões secundários (A) e retrodifundidos (B), bem como um exemplo de um dos espectros de EDS efectuados em vários locais da amostra (C). Na fig. 2.12 (A), consegue-se perceber que o filme de PEDOT_h é bastante poroso e rugoso. Comparando a primeira imagem com a fig. 2.12 (B), não foi possível verificar indícios da presença de prata no filme, visto que pela análise de electrões retrodifundidos seria

possível distinguir visualmente o seu sinal do sinal do polímero. A análise de EDS, da qual é apresentado um exemplo na fig. 2.12 (C), foi efectuada em vários locais da amostra, permitindo reconfirmar que de facto não foi depositada prata no PEDOT_{Ag} ox, pelo menos em quantidade mensurável por esta técnica. Os sinais de carbono, oxigénio e enxofre são característicos do filme de PEDOT_{Ag}, enquanto os sinais de platina são relativos ao eléctrodo que serviu de substrato.

A fig. 2.13 mostra as imagens de SEM do PEDOT_{Ag} red, captadas por análise de electrões secundários (A) e retrodifundidos (B), bem como um exemplo de um dos espectros de EDS efectuados em vários locais da amostra (C). A imagem (A) da fig. 2.13, evidencia uma grande quantidade de partículas de prata agregadas na superfície do polímero. A dispersão de partículas é bastante grande, podendo ver-se desde cristais de prata com 1-2 μm de diâmetro, a nanopartículas de 50 nm, mais perceptíveis no *inset* da imagem. A fig. 2.13 (B) ajuda a evidenciar os contornos das partículas, podendo dar uma noção mais clara sobre os seus tamanhos. O espectro de EDS apresentado como exemplo (fig. 2.13 C), mostra o aparecimento de um sinal bastante intenso relativo à presença de prata, confirmando assim que as estruturas verificadas são, de facto, prata.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

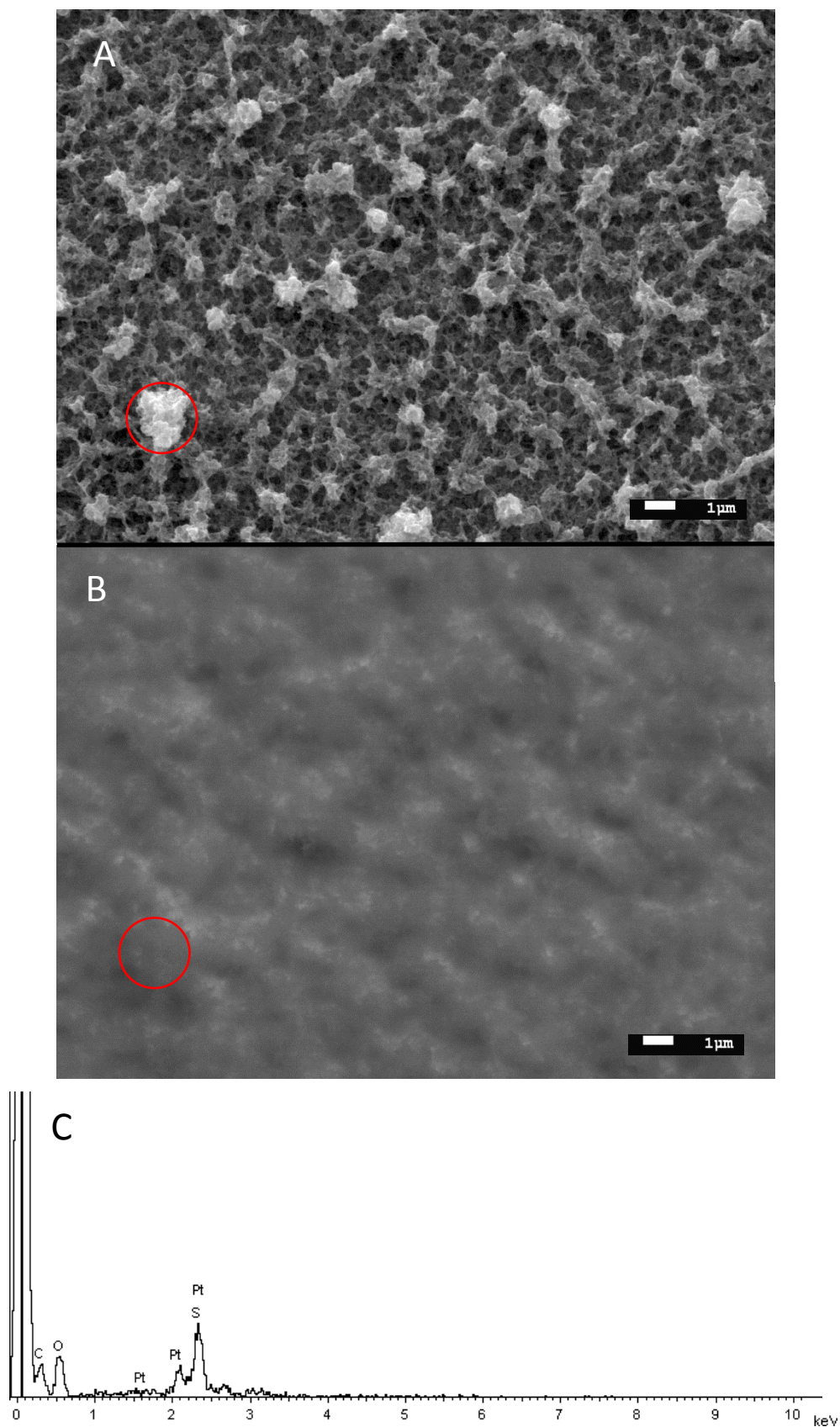


Fig. 3.12 - Imagens de SEM do PEDOT Ag ox, captadas por análise de electrões secundários (A) e retrodifundidos (B), com ampliação de 5000x e energia de 10 keV. Espectro de EDS do local assinalado (C).

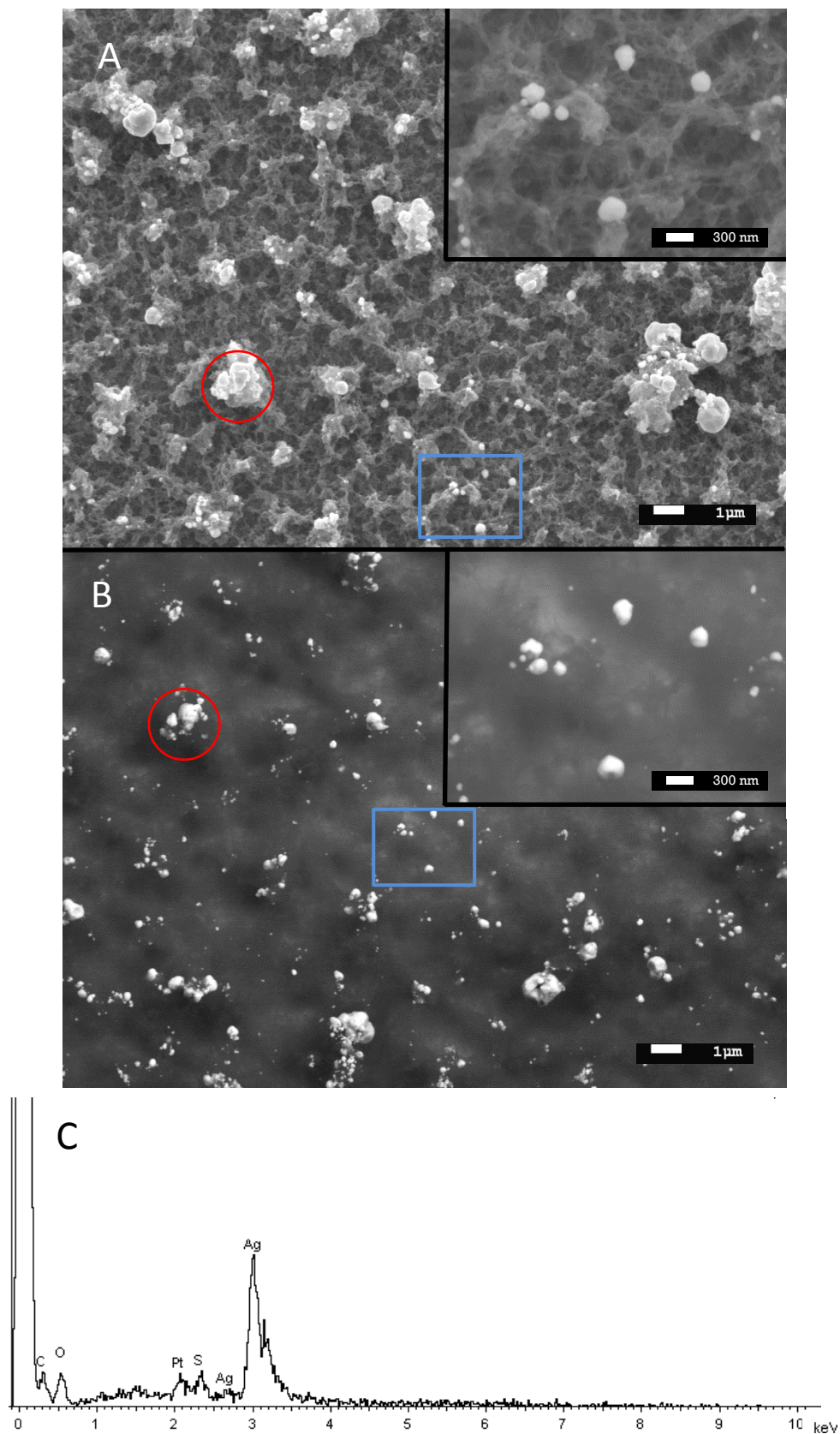


Fig. 3.13 - Imagens de SEM do PEDOT Ag red, captadas por análise de electrões secundários (A) e retrodifundidos (B), com ampliação de 5000x e energia de 10 keV. Imagens das zonas assinaladas a azul com ampliação de 30000x em *inset*. Espectro de EDS do local assinalado a vermelho (C).

3. Apresentação e Discussão de Resultados

Na caracterização morfológica e topográfica dos filmes de PEDOT_h efectuada por AFM (Fig. 2.14), as imagens produzidas foram visualmente muito semelhantes para ambos os filmes, não sendo possível identificar com certeza partículas de prata no filme de PEDOT_h ag red. No entanto esta análise revelou-se muito útil visto que permitiu ter dados quantitativos quanto à estrutura dos filmes em Z. Assim foi possível calcular a rugosidade RMS para ambos os polímeros, notando-se diferenças significativas. Para o PEDOT_h ag ox o R_q obtido foi de 263 nm enquanto o valor obtido para o PEDOT_h ag red foi de 349 nm, sugerindo assim que o segundo polímero possa ter-se tornado mais rugoso pela incorporação de prata.

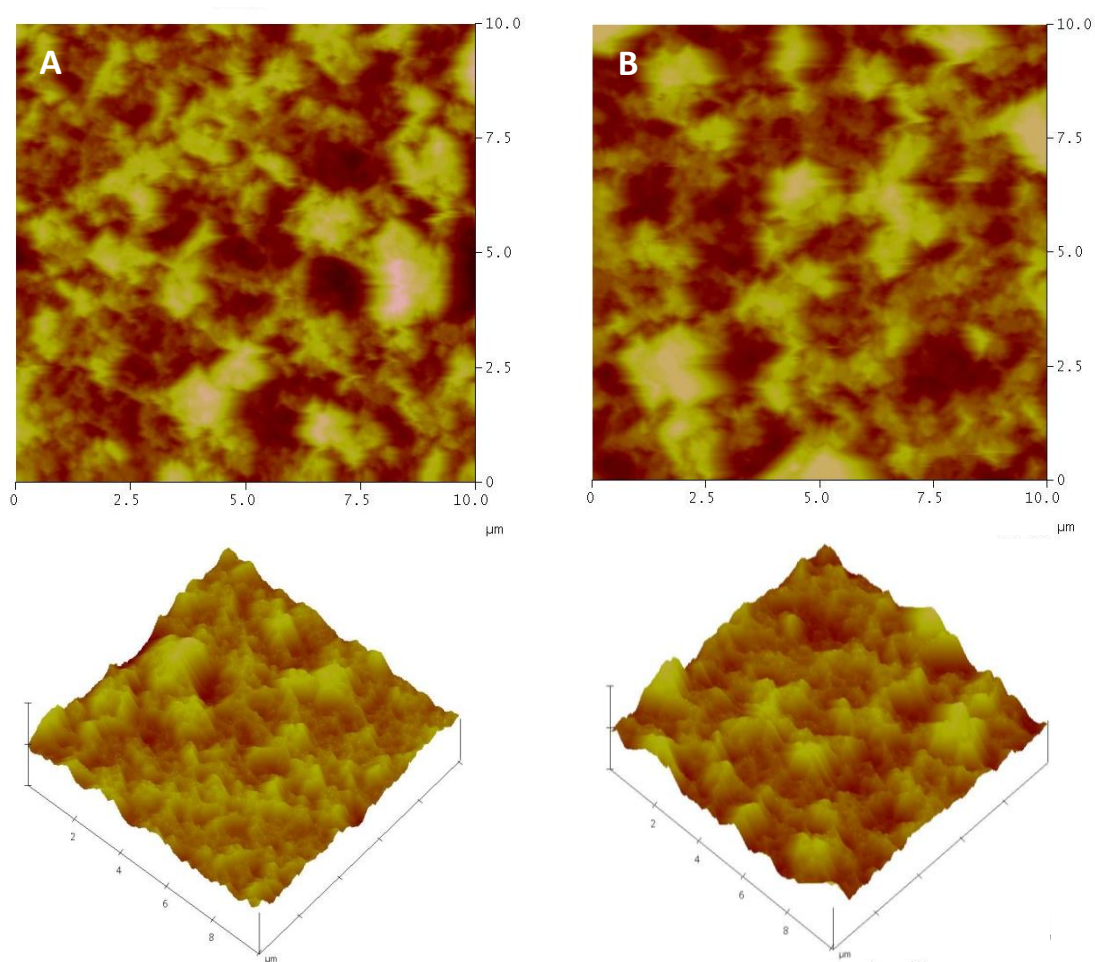


Fig. 3.14 - Imagens de AFM($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) do PEDOT_h Ag ox (A) e PEDOT_h Ag red (B), com representação 3D. (Z = 2 μm)

Ensaio de EQCM

Os ensaios de EQCM foram efectuados apenas para eléctrodos modificados com PEDOT_h. Esta técnica serviu para acompanhar a deposição de prata na matriz polimérica e caracterizar a redissolução da prata depositada.

Na fig. 2.15 são apresentados os resultados registados durante o processo de exposição dos eléctrodos modificados por filmes de PEDOT_h (ox e red) à solução de iões prata.

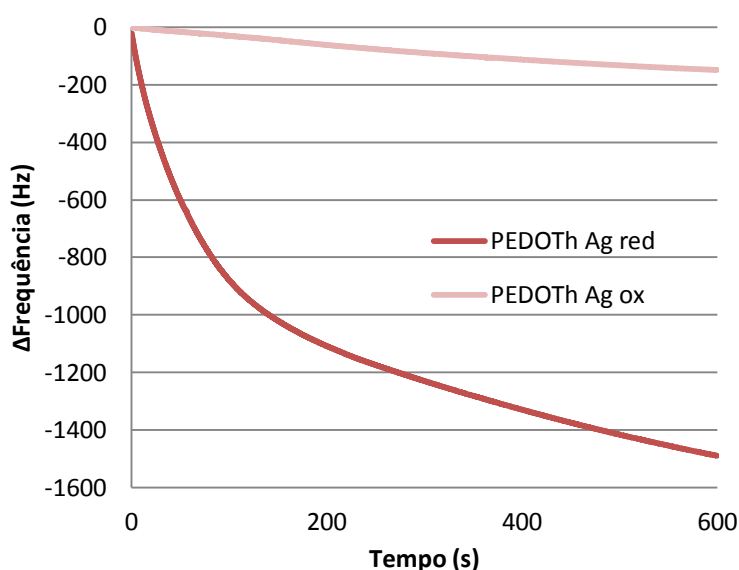


Fig. 3.15 – Variação da frequência de vibração do cristal de quartzo durante a exposição dos eléctrodos modificados à solução de iões prata.

Os resultados obtidos para os dois filmes poliméricos são bem distintos. O PEDOT_h Ag ox, como já confirmado pela análise de SEM, não incorporou uma quantidade significativa de prata. Assim, a variação de frequência ao longo do ensaio, dever-se-á maioritariamente a ganhos de massa por entrada de solvente e iões, para a matriz polimérica, durante a redução lenta e espontânea do filme. Por outro lado, o ensaio relativo ao PEDOT_h Ag red apresenta grandes variações de frequência, que indicam ganhos de massa significativos, começando por uma grande diminuição da frequência durante os primeiros 90 s de deposição, seguida de uma diminuição menos acentuada até ao final da experiência. Para analisar mais detalhadamente este comportamento, é importante ter presente a informação já apresentada na fig. 2.10. Na referida figura, dá-se uma variação de potencial, bastante acentuada nos primeiros segundos, seguida de uma estabilização perto dos 0,2 V. Esta transição de comportamento nas duas

3. Apresentação e Discussão de Resultados

experiências dá-se simultaneamente perto dos 90 s, sugerindo que o processo envolvido na deposição de prata possa ter mudado ao fim desse tempo. Até aos 90 s, como já explicado anteriormente o deslocamento galvânico leva à deposição de prata e à oxidação simultânea do polímero. Este processo é responsável apenas por cerca de metade da prata depositada. O segundo processo, dá-se a um potencial muito próximo do potencial de equilíbrio do polímero, sem o alterar significativamente. A esse potencial, o estado de oxidação do polímero é mantido, sendo constantemente sujeito a reacções de oxidação e redução simultâneas, características deste sistema dinâmico. Assim, quando o polímero é oxidado pela prata que se reduz, este reduz-se novamente de forma espontânea, numa tentativa de aproximação ao potencial de equilíbrio. A repetição deste processo leva a que seja depositada prata, sem que haja alterações mensuráveis no potencial de circuito aberto.

A caracterização electroquímica do eléctrodo modificado PEDOT_h Ag red, acompanhado por electrogravimetria, é apresentada na fig. 2.16.

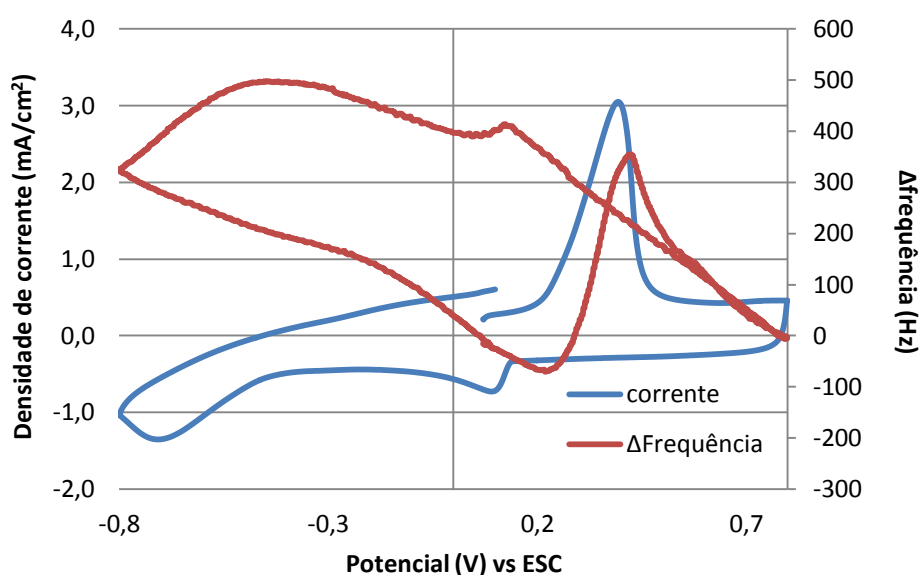


Fig. 2.16 – Voltametria de caracterização do PEDOT_h Ag red, acompanhada pela medição da variação da frequência de vibração do cristal de quartzo.

Com recurso à técnica de voltametria cíclica, este polímero sofreu um varrimento de potencial, começando no potencial de circuito aberto ($\approx 0,2$ V), muito semelhante àquele verificado na fig. 2.11 (B). No início do varrimento, consegue ver-se um pico de

corrente bastante intenso aos 0,40 V, relativo à oxidação da prata depositada. A esse pico corresponde uma variação de frequência positiva bastante acentuada, o que indica uma perda de massa significativa. Ao oxidar mais o polímero, este torna-se mais poroso ^[12], promovendo a entrada de solvente e electrólito para a matriz, provocando uma diminuição da frequência. Ao chegar a 0,8 V, dá-se a inversão do processo e começa a redução. A reacção catódica provoca uma contracção do polímero ^[12], levando à expulsão de algum solvente e electrólito, fazendo aumentar a variação de frequência. Perto de 0,1 V, nota-se um decréscimo na variação de frequência, correspondente à banda de redução de alguns iões de prata ainda posicionados nas proximidades do eléctrodo. O seguimento da redução do polímero, promove a expulsão de mais algum solvente e electrólito, continuando a aumentar a variação de frequência. A banda a -0,7 V é acompanhada pela diminuição da frequência de vibração do cristal e consequente aumento de massa, visto que a este potencial se dá o segundo passo de redução do PEDOT_h. Como explicado em ^[12] e já referido anteriormente, no final do primeiro passo de redução, o PEDOT_h encontra-se num estado bastante compacto que dificulta muito o fluxo iónico, atrasando consequentemente a redução. Assim, ao ser aplicado um sobrepotencial suficiente para despoletar o início do segundo passo de redução, o polímero facilita o fluxo iónico, modificando um pouco a sua estrutura^[12]. Visto que o Li⁺ tem uma taxa de difusão superior ao ClO₄⁻, sugere-se que o aumento de massa associado a este processo se deva essencialmente a uma entrada de catiões e uma pequena entrada de solvente. Assim como referido em ^[4], quando há uma disparidade nas velocidades de difusão dos dois iões, há uma participação maioritária do ião mais rápido no fluxo iónico. Os catiões que são incorporados pelo polímero vão compensar as cargas dos aniões aprisionados na estrutura compactada, mantendo a electroneutralidade e facilitando a conseguinte redução do filme. É de realçar o facto de que a participação maioritária do ião mais rápido no fluxo iónico é mais evidente no processo catódico, do que no processo anódico, devido aos impedimentos estruturais referidos.

Ao inverter para o varrimento de potencial anódico a -0,8 V, o polímero começa a relaxar, tornando-se novamente mais poroso, deixando entrar solvente e electrólito, provocando um aumento de massa explicado pela diminuição da variação de frequência.

3.2.2 P3MeTh

Durante os ensaios em que filmes de P3MeTh foram expostos a soluções 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ contendo, ou não, 10^{-4}M Ag^+ , foi sendo registado o potencial de circuito aberto do sistema. Os resultados obtidos estão apresentados na fig. 2.10.

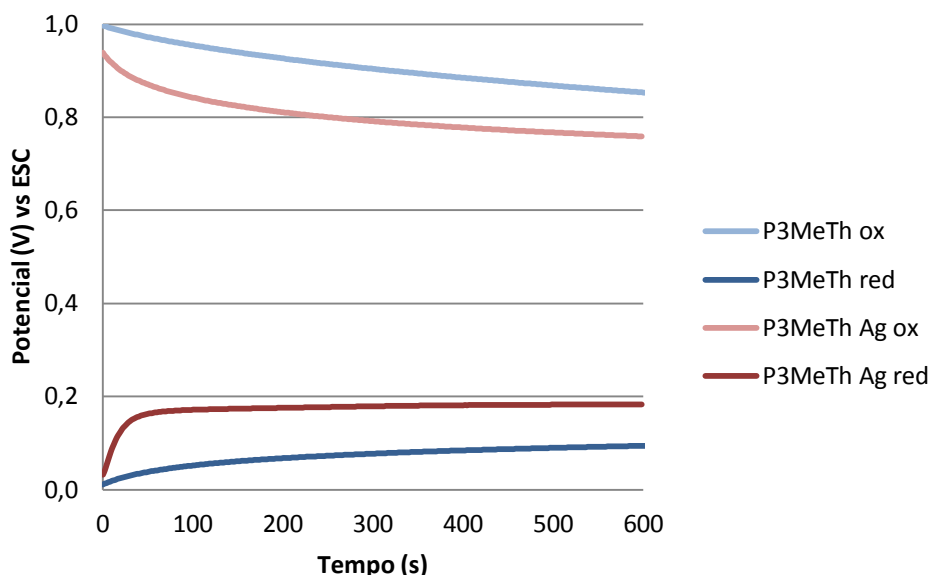


Fig 3.17 – Medição do potencial de circuito aberto de eléctrodos modificados com um filme de P3MeTh, mergulhados numa solução 0,1 M de LiClO_4 , contendo 10^{-4} M de AgNO_3 no caso das experiências relativas às curvas com “Ag” no nome.

Nos ensaios com P3MeTh oxidado, apesar de se verificar uma pequena diferença entre o ensaio do filme P3MeTh ox e P3MeTh Ag ox, os resultados a seguir sugerem que não houve deposição de prata neste último filme. Os resultados relativos aos ensaios com P3MeTh reduzido foram, de certa forma, semelhantes aos obtidos para os respectivos filmes de PEDOT. Verifica-se que o resultado do P3MeTh Ag red é diferente da oxidação espontânea do polímero nestas condições, como mostrado no ensaio do P3MeTh Ag ox. Na presença de prata, a oxidação do P3MeTh Ag red é mais rápida nos primeiros 40 s da experiência. Este primeiro processo de oxidação-redução no qual há deposição de prata, dá-se por deslocamento galvânico, visto que o potencial de redução da prata neste meio é maior que o do polímero. A seguir, o potencial estabiliza quase por completo a um valor próximo dos 0,18 V. Apesar de não se ter confirmado por ensaios de EQCM, nesta segunda parte da experiência ($t > 40\text{s}$), prevê-se que tenha ocorrido um processo semelhante àquele verificado e previamente

explicado para o PEDOT_h Ag red, no qual as sucessivas reacções de oxidação e redução do polímero no equilíbrio, resultam na consequente redução de prata, sem haver variações significativas no potencial registado.

Na fig. 2.18 apresenta-se a caracterização electroquímica dos filmes de P3MeTh oxidado (A) e P3MeTh reduzido (B).

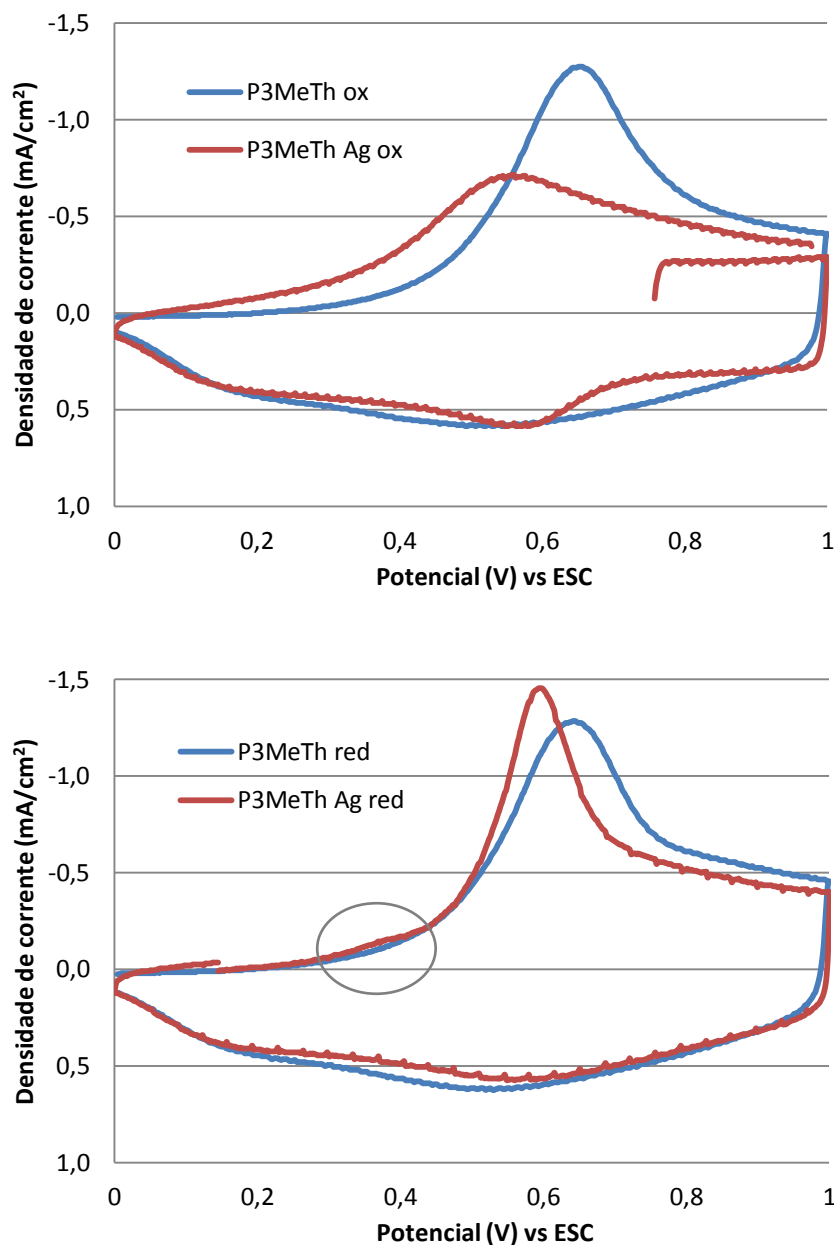


Fig 3.18 – Caracterização electroquímica dos filmes de P3MeTh oxidado (A) e P3MeTh reduzido (B), numa solução de 0,1 M LiClO₄ em acetonitrilo, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

Apesar de os voltamogramas da fig. 2.18 A serem um pouco diferentes, não se nota nenhum pico de corrente relativo à oxidação da prata que indicasse a sua presença no filme. A banda de oxidação do polímero P3MeTh Ag ox é menos intensa devido ao facto de o seu varrimento ter começado ao potencial de circuito aberto ($\approx 0,8$ V), enquanto o voltamograma do P3MeTh começou a 0 V, sendo previamente equilibrado a esse potencial durante 2 min. Nos ensaios com P3MeTh reduzido, representados na fig. 2.18 B, a evidência da presença de prata não é clara. No varrimento anódico do P3MeTh Ag red é possível ver uma pequena banda ao potencial de 0,36 V, assinalada na figura com um círculo cinzento, que coincide com o potencial de oxidação da prata verificado anteriormente no filme de PEDOTh Ag red. Por outro lado, apesar de o P3MeTh Ag red ter começado o varrimento num estado mais oxidado que o P3MeTh Ag ox, nota-se que o pico de oxidação do P3MeTh Ag red a 0,59 V é mais estreito e atinge valores de correntes mais elevados, indicando assim que a presença de prata possa ter tido algum efeito neste comportamento. Este fenómeno poderá ser causado quer por um aumento da condutividade local do meio electrolítico (gerado pela concentração local de iões Ag^+) ou pelas deformações morfológicas que as partículas de prata tenham provocado na matriz polimérica, que facilitem as permutas iónicas entre o filme polimérico e a solução electrolítica.

Caracterização morfológica, topográfica e composicional

A caracterização morfológica, topográfica e composicional efectuada por SEM/EDS foi importante para esclarecer os resultados electroquímicos, que não foram totalmente conclusivos para o caso do P3MeTh. Na fig. 2.19 A consegue ver-se a topografia do P3MeTh Ag ox, na qual não se encontra evidência de partículas de prata depositadas. O espectro de EDS apresentado na fig. 2.19 B, é um exemplo de vários espectros efectuados em diversos locais da amostra. A informação espectroscópica mostra que não é possível verificar a presença de prata, apenas captando sinais de platina, carbono e enxofre, relativos ao substrato e ao próprio polímero.

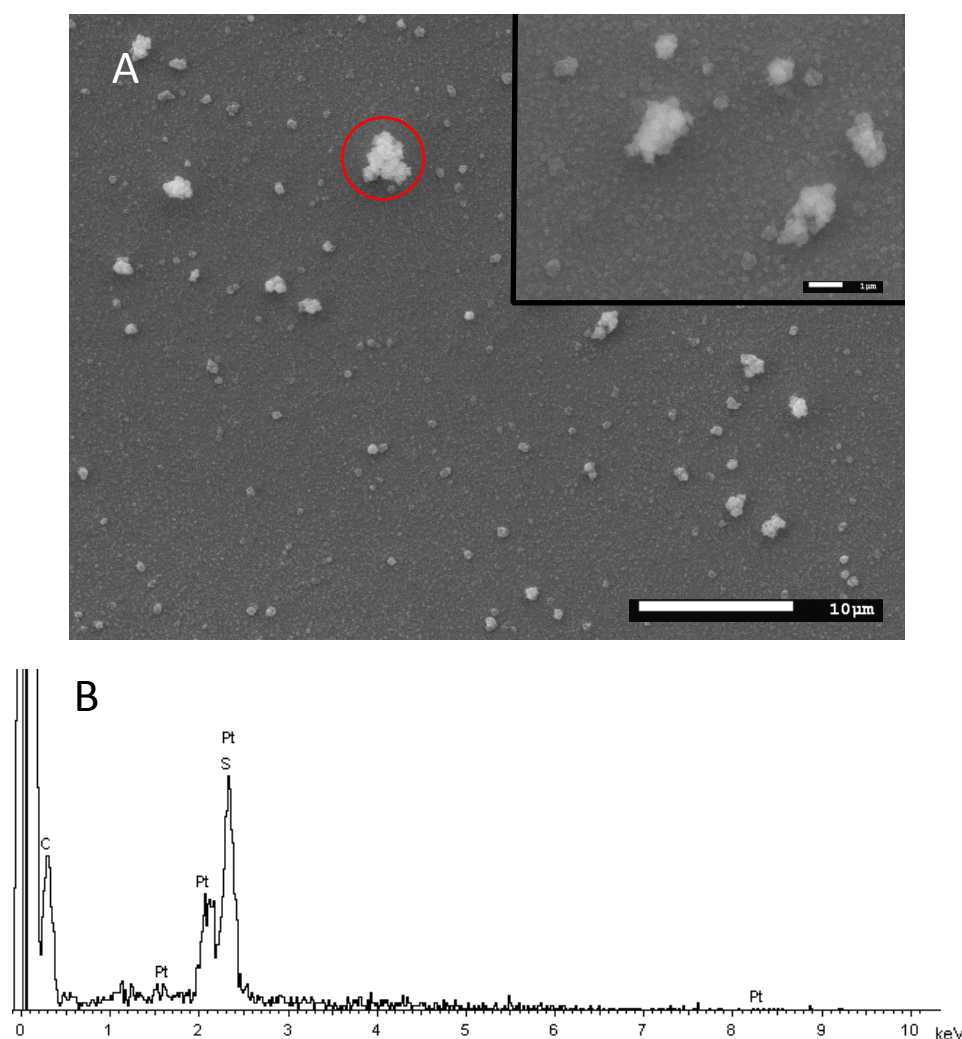


Fig 3.19 – Imagens de SEM do P3MeTh Ag ox, captadas por análise de electrões secundários (A), com ampliação de 2200x e energia de 10 keV. Imagem com ampliação de 10000x em *inset*. Espectro de EDS do local assinalado (B).

As análises efectuadas por SEM ao filme P3MeTh Ag red são apresentadas na fig. 2.20. As imagens da fig. 2.20 A mostram o aparecimento de uma grande quantidade de novas estruturas, não verificadas nas imagens relativas ao P3MeTh Ag ox. As partículas observadas apresentam dimensões com cerca de 200 a 700 nm de diâmetro, aparecendo principalmente sob a forma de agregados. Estas estruturas são aparentemente diferentes daquelas formadas pela deposição de prata no PEDOTTh Ag red. No entanto, pela espectroscopia de EDS foi possível confirmar que as estruturas referidas também se tratavam de formações de prata. Na fig. 2.20 B está apresentado um exemplo representativo de um espectro de EDS focado num local com estruturas de prata depositadas.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

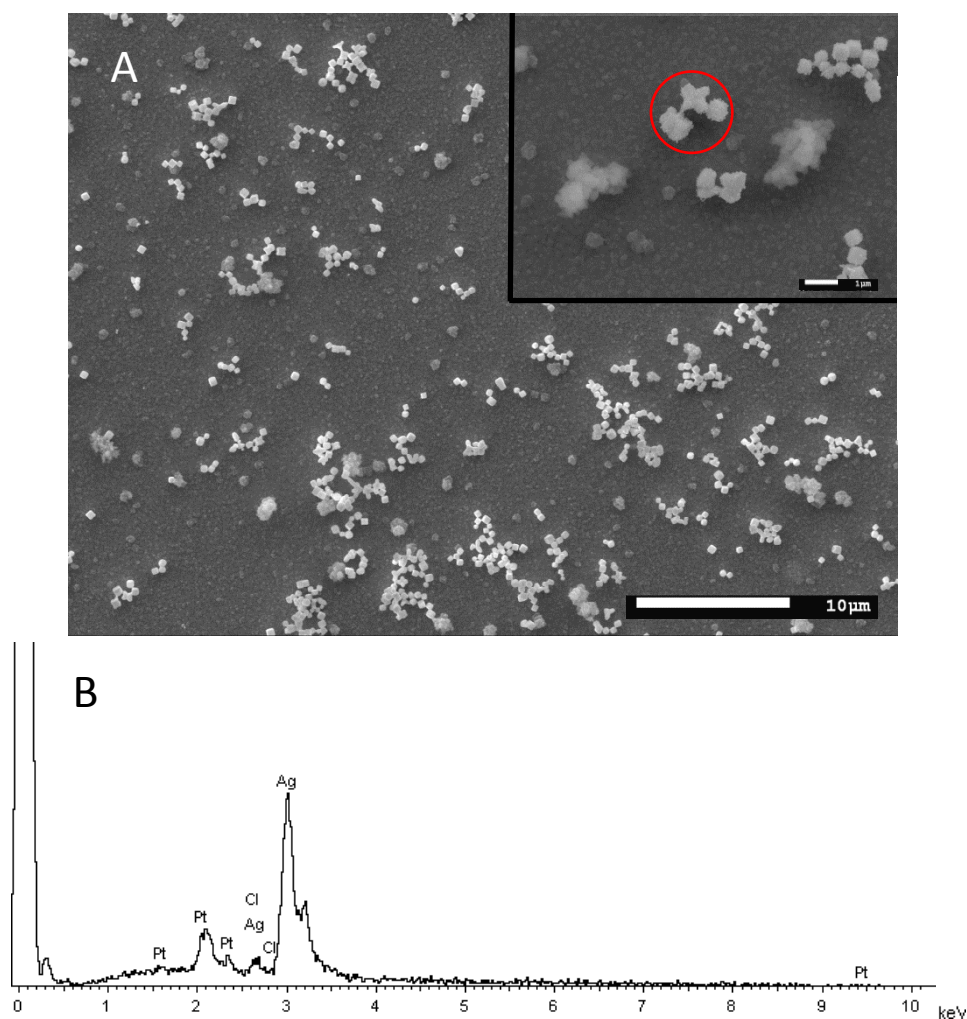


Fig 3.20 – Imagens de SEM do P3MeTh Ag red, captadas por análise de electrões secundários (A), com ampliação de 2200x e energia de 10 keV. Imagem com ampliação de 10000x em *inset*. Espectro de EDS do local assinalado (B).

As imagens produzidas pela caracterização morfológica e topográfica dos filmes de P3MeTh efectuada por AFM, são apresentadas nas fig. 2.21 e fig. 2.22. Na fig. 2.21 não é clara a diferença entre as duas amostras, no entanto a imagem relativa ao filme P3MeTh Ag red (fig. 2.21 B) apresenta uma estrutura muito semelhante à do P3MeTh Ag ox, com adição de alguns grãos mais finos, cuja natureza não foi confirmada. Na fig. 2.22, a qual apresenta imagens com maior dimensão (5 x 5 μm) foi possível notar diferenças significativas entre os dois filmes de P3MeTh analisados. O P3MeTh Ag ox (fig. 2.22 A) apresenta uma estrutura menos rugosa que a verificada para o PEDOT Ag ox, confirmada pelo cálculo das rugosidades RMS, para a qual se obteve valores de $R_q = 56$ nm e $R_q = 263$ nm, respectivamente.

Nas fig. 2.22 B é possível verificar o aparecimento de uma estrutura bastante alta para a qual o sinal da fase (fig. 2.22 C) se mostra diferente do sinal obtido na análise do polímero. Esta estrutura é possível que se trate de um cristal de prata (ou agregado) de dimensões consideráveis. Pela incorporação de prata, a rugosidade RMS do filme aumentou de $R_q = 56$ nm (PEDOTh Ag ox) para $R_q = 176$ nm (PEDOTh Ag red), no entanto esta diferença, bastante significativa, poderá na realidade não ser tão díspar visto que a imagem de AFM referida, focou uma zona com incidência de estruturas de dimensões particularmente elevadas.

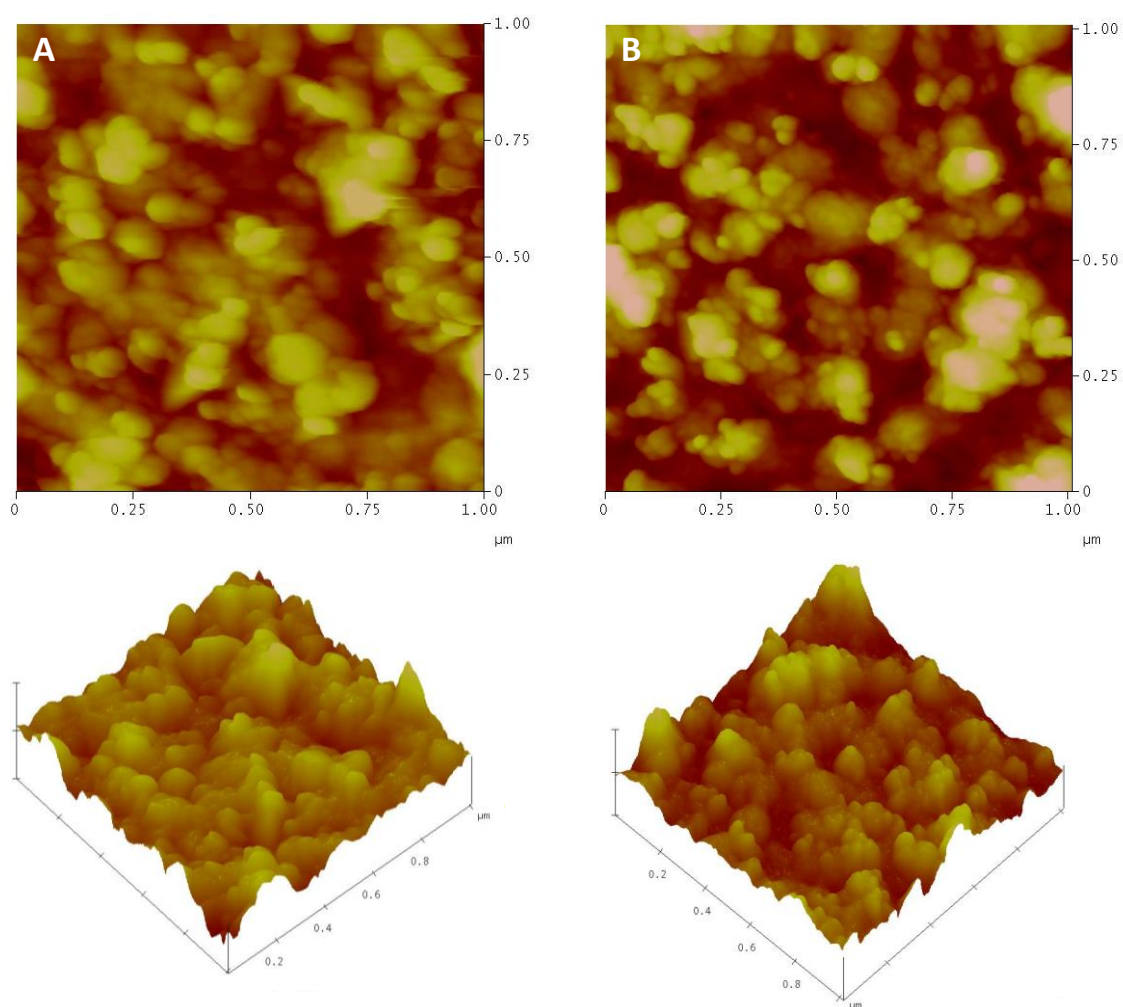


Fig. 3.21 – Imagens ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de AFM do P3Meh Ag ox (A) e PEDOTh Ag red (B), com representação 2D e 3D ($Z = 150$ nm).

3. Apresentação e Discussão de Resultados

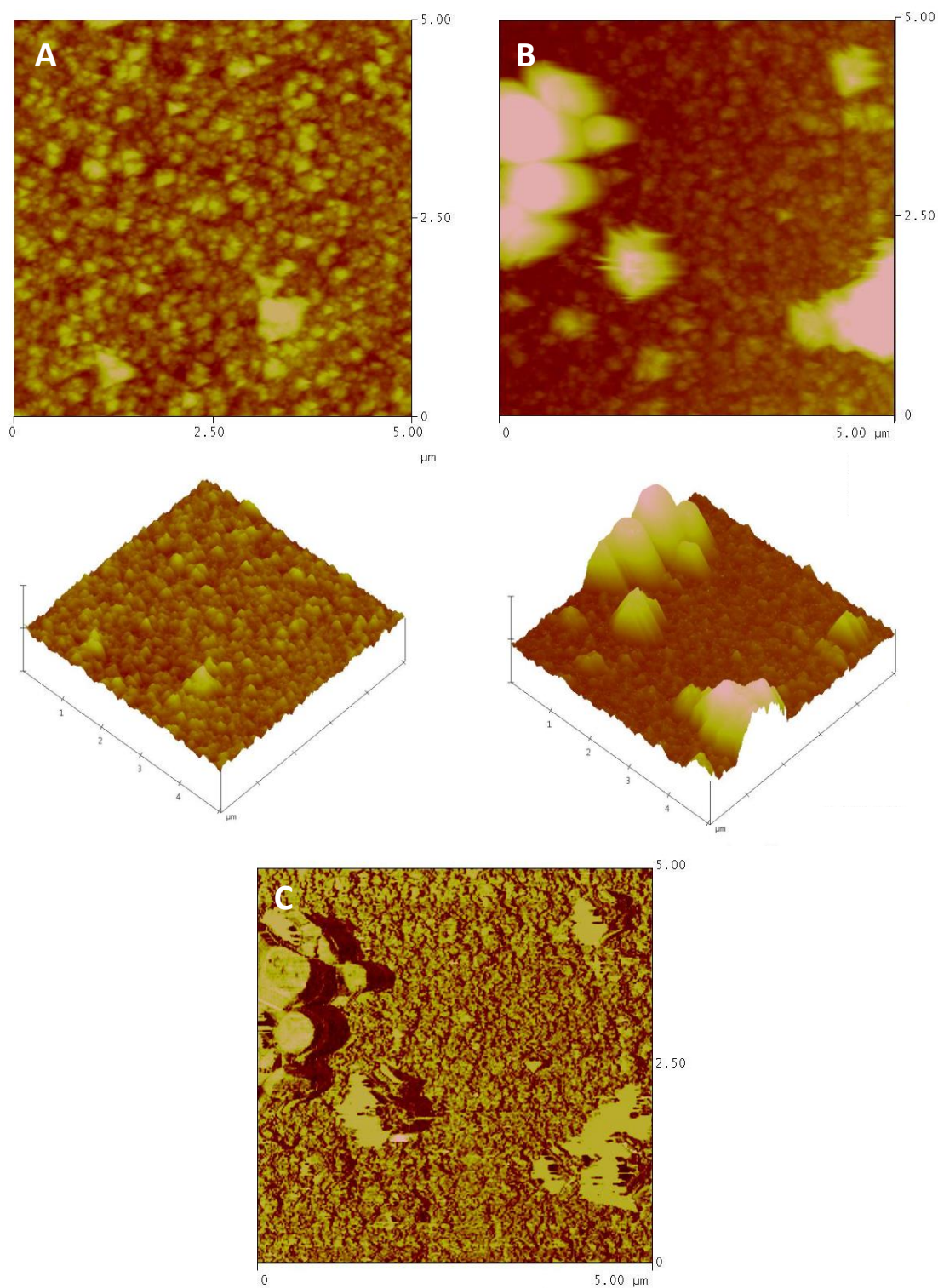


Fig. 3.22 – Imagens ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de AFM do P3Meh Ag ox (A) e PEDOT Ag red (B), com representação 2D e 3D. ($Z = 300 \text{ nm}$ A; 800 nm B). Imagem de contraste de fase do PEDOT Ag red (C).

3.2.3 PTh

Ensaio em que filmes de PTh foram expostos a soluções 0,1M $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ contendo, ou não, 10^{-4}M Ag^+ , foram acompanhados por medidas do potencial de circuito aberto do sistema. Os resultados obtidos estão presentes na fig. 2.23.

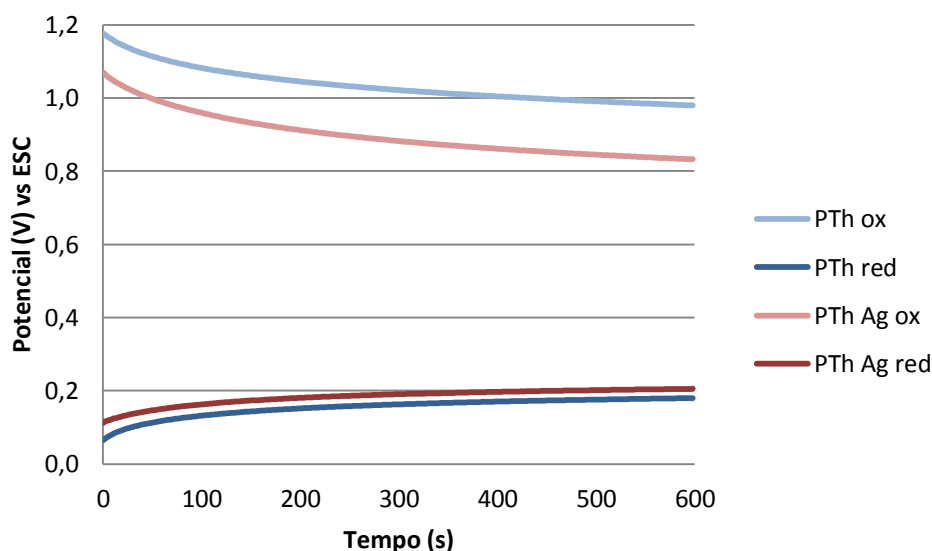


Fig 3.23 – Medição do potencial de circuito aberto de eléctrodos modificados com um filme de PTh, mergulhados numa solução 0,1 M de LiClO_4 , contendo 10^{-4} M de AgNO_3 no caso das experiências relativas às curvas com “Ag” no nome.

Os resultados obtidos não foram tão conclusivos como os resultados apresentados anteriormente para os dos filmes de PEDOT_h e P3MeTh. Assim como no P3MeTh, os ensaios relativos aos filmes oxidados, PTh ox e PTh Ag ox, são um pouco díspares. Isto pode sugerir que apesar de o processo não depositar prata no eléctrodo PTh Ag ox, a presença de prata na solução, de alguma forma facilitou a redução do polímero. Ao contrário dos resultados obtidos para os filmes reduzidos de PEDOT_h e P3MeTh, a presença de prata em solução no ensaio do PTh Ag red, não conferiu diferenças significativas em relação à curva do PTh red. A curva do PTh Ag red estabilizou a um potencial de aproximadamente 0,2 V ao fim de cerca de 250 s, não se registando inicialmente uma variação de potencial acentuada, como aquelas verificadas para o PEDOT_h Ag red e o P3MeTh Ag red. Por outro lado, como o potencial de circuito aberto registado para o PTh Ag red foi sempre superior ao do PTh red, não se pode descartar a possibilidade de se ter depositado prata, ainda que por processos com uma cinética mais lenta.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

Na fig. 2.24 apresenta-se a caracterização electroquímica dos filmes de PTh oxidado (A) e PTh reduzido (B).

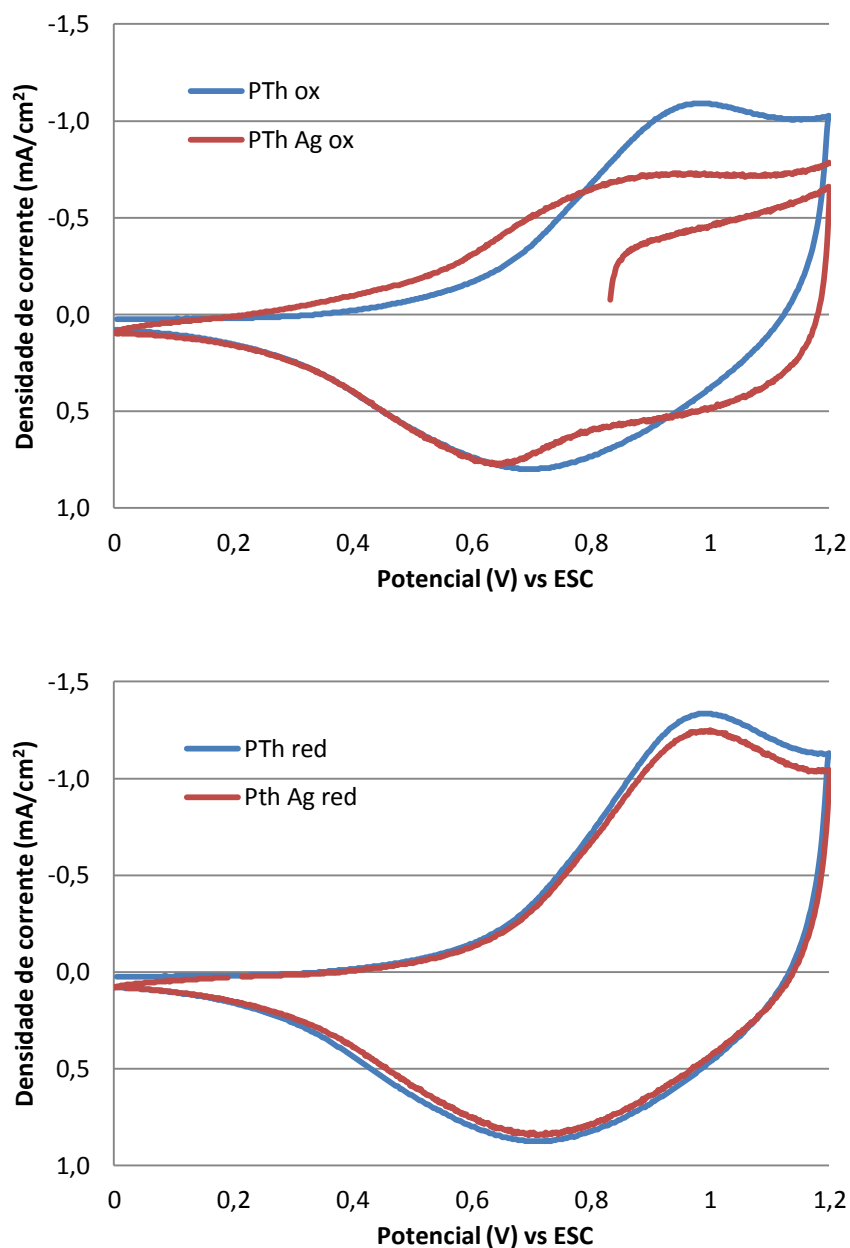


Fig 3.24 – Caracterização electroquímica dos filmes de PTh oxidado (A) e PTh reduzido (B), numa solução de 0,1 M LiClO₄ em acetonitrilo, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

Os voltamogramas da fig. 2.24 A apresentam algumas diferenças, que se devem essencialmente ao estado de oxidação ao qual se iniciaram os varrimentos, assemelhando-se aos respectivos resultados obtidos para os dois polímeros anteriormente apresentados. Analisando estes resultados, não foi possível identificar

nenhum pico de oxidação (ou redução) característico da prata depositada. Na fig. 2.24 B verifica-se que os voltamogramas são muito semelhantes, quase coincidentes, pelo que não foi possível observar indícios da presença de prata no PTh Ag red.

Caracterização morfológica, topográfica e composicional

A caracterização morfológica, topográfica e composicional efectuada por SEM espelhou um pouco os resultados obtidos electroquimicamente. A fig. 2.25 A mostra imagens do PTh Ag ox captadas por análise de electrões secundários, onde não foi possível observar partículas de prata depositas. A utilização da técnica de EDS em vários locais da amostra foi esclarecedora em zonas que apresentavam um sinal ligeiramente diferente, confirmando assim, que não se tratavam de estruturas contendo prata. Na figura 2.25 B pode ver-se um exemplo desta análise espectroscópica, na qual apenas apareceram sinais relativos à platina do substrato e a elementos constituintes do polímero.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

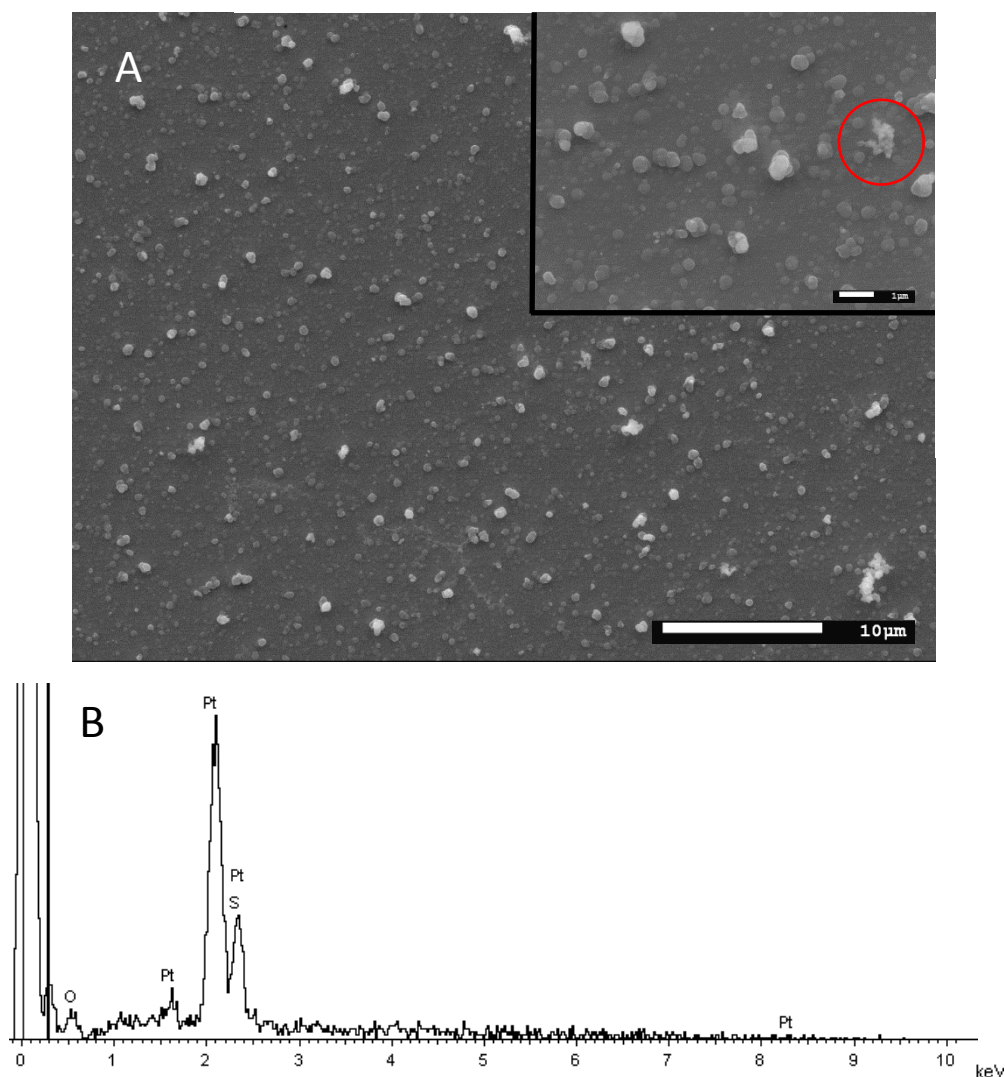


Fig 3.25 – Imagens de SEM do PTh Ag ox, captadas por análise de electrões secundários (A), com ampliação de 2200x e energia de 10 keV. Imagem com ampliação de 10000x em *inset*. Espectro de EDS do local assinalado (B).

Como mostra a figura 2.26 A, foi possível a visualização de algumas partículas de prata no filme PTh Ag red. As partículas observadas aparecem localizadas especialmente na superfície do polímero e apresentam dimensões com diâmetros que variam entre os 200 e os 600 nm. Estas partículas têm formas e tamanhos semelhantes aos das partículas vistas no filme de P3MeTh Ag red, mas aparecem numa quantidade visivelmente inferior. A sua natureza foi confirmada por EDS, como se pode ver pelo exemplo apresentado na fig. 2.26 B, no qual aparece o sinal da prata.

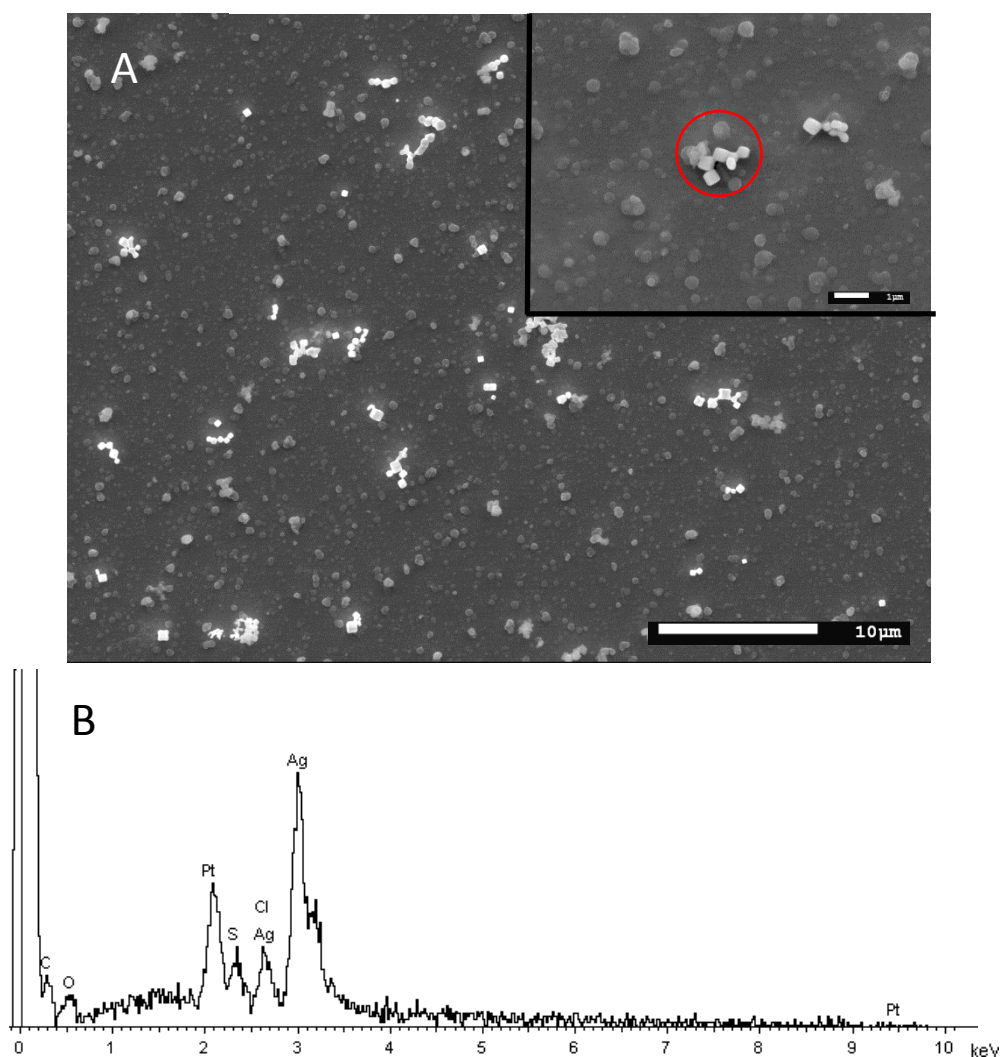


Fig 3.26 – Imagens de SEM do PTh Ag ox, captadas por análise de electrões secundários (A), com ampliação de 2200x e energia de 10 keV. Imagem com ampliação de 10000x em *inset*. Espectro de EDS do local assinalado (B).

Embora a técnica de EDS tenha permitido detectar a presença de prata na superfície do polímero enquanto a oxidação deste metal não foi evidente no voltamograma de caracterização do eléctrodo modificado (fig. 2.24 B), a pequena quantidade destas estruturas dispersas na superfície do filme permite admitir a possibilidade de se tratar de cristais de AgClO_4 que se tenham formado durante a secagem dos filmes, hipótese que não é descartada pelos espectros de EDS.

As imagens obtidas na caracterização morfológica e topográfica dos filmes de PTh efectuada por AFM, são apresentadas nas fig. 2.27 e fig. 2.28. O aspecto visual das imagens ($1 \times 1 \mu\text{m}$) apresentadas na fig. 2.27 é muito semelhante, no entanto na fig.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

2.27 B é possível ver uma estrutura um pouco diferente da forma normal dos grânulos do polímero. Esta estrutura aparenta ser um agregado de partículas com dimensões menores que aquelas verificadas por SEM, não sendo totalmente conclusivo de que se trata efectivamente de prata metálica. Pela observação da fig. 2.28 é possível ver que as imagens A e B ($5 \times 5 \mu\text{m}$) são bastante semelhantes, apresentando rugosidades RMS de $R_q = 48 \text{ nm}$ e $R_q = 33 \text{ nm}$, respectivamente. A diferença de rugosidades é relativamente pequena, pelo que não é conclusivo que o filme A seja mais rugoso que o filme B em toda a sua extensão. É possível ainda verificar que o PTh sintetizado neste trabalho é um pouco menos rugoso que o P3MeTh ($R_q = 56 \text{ nm}$) e muito menos rugoso que o PEDOTTh ($R_q = 263 \text{ nm}$).

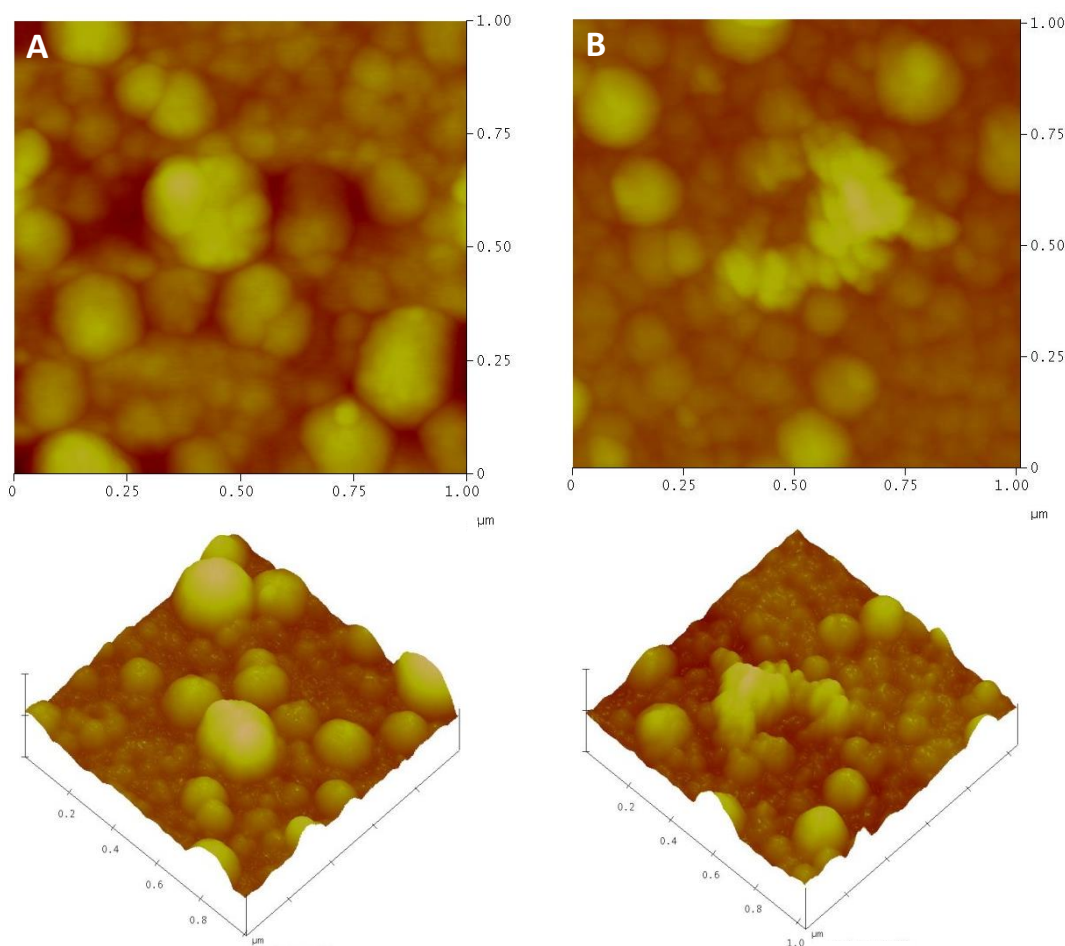


Fig. 3.27 – Imagens ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de AFM do PTh Ag ox (A) e PTh Ag red (B), com representação 2D e 3D. ($Z = 150 \text{ nm}$)

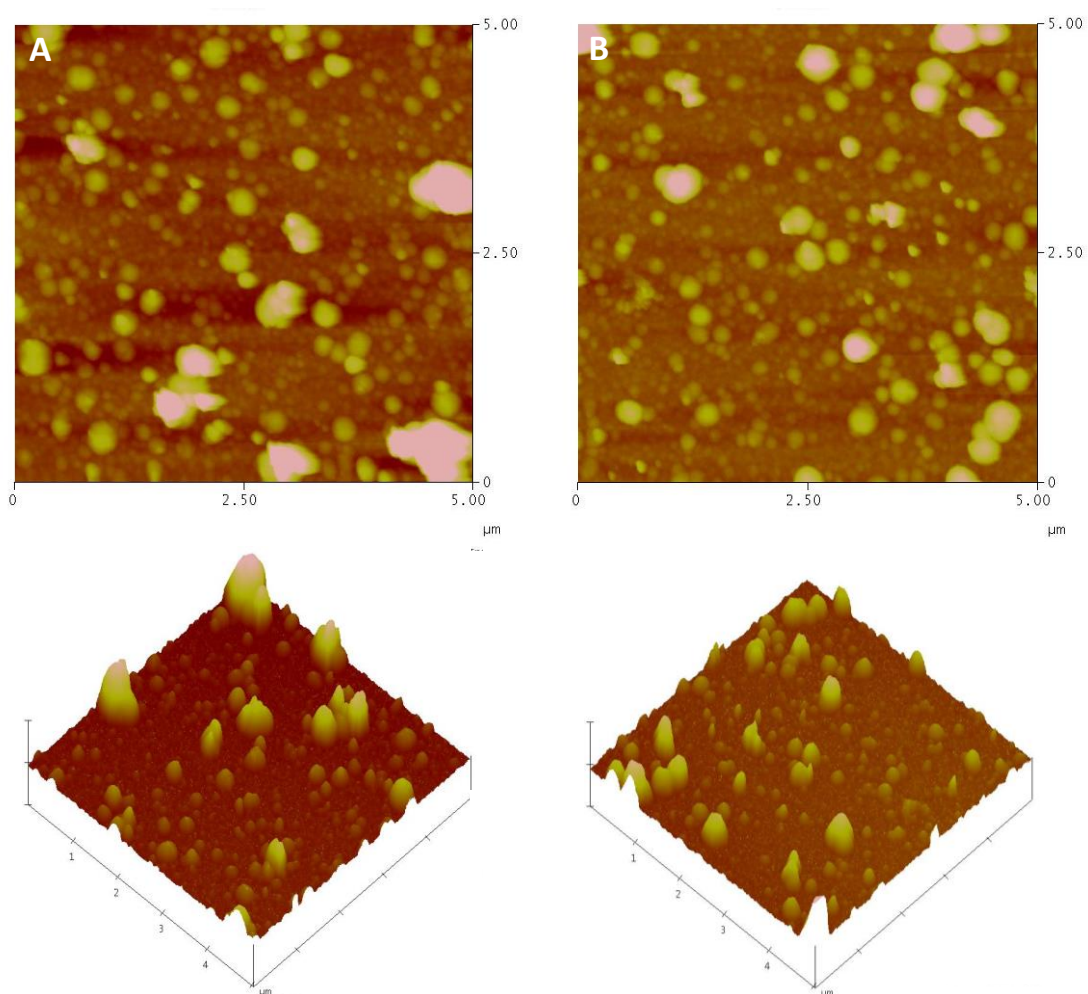


Fig. 3.28 – Imagens ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de AFM do PTh Ag ox (A) e PTh Ag red (B), com representação 2D e 3D. (Z = 300 nm)

3. Apresentação e Discussão de Resultados

4. Considerações finais

4. Considerações finais

Neste trabalho sintetizaram-se filmes de PEDOT_h, P3MeTh e PTh em substratos de platina, procedendo-se posteriormente à deposição de prata nestes eléctrodos modificados. A deposição de prata só foi eficaz nos filmes de PEDOT_h Ag red, P3MeTh Ag red e PTh Ag red. No entanto, os ensaios electroquímicos apenas conseguiram mostrar evidências da deposição de prata no filme de PEDOT_h Ag red, nos quais apareceram uma banda de oxidação da prata, bastante intensa aos 0,31 V e outra menor, aos 0,09 V de redução da prata. Na caracterização electroquímica do P3MeTh Ag red, foi possível ver uma pequena banda anódica aos 0,36 V que poderá ser relativa à oxidação de prata, no entanto este resultado foi um pouco ambíguo visto que também o pico relativo à oxidação do polímero se tornou mais intenso pela presença da prata, o que não se tinha verificado para o PEDOT_h. A pouca quantidade de prata depositada no PTh Ag red foi praticamente invisível à voltametria cíclica de caracterização deste filme.

A caracterização morfológica e composicional efectuada por SEM mostrou que nos três filmes que depositaram prata, as partículas se localizavam preferencialmente à superfície, especialmente no caso do P3MeTh Ag red e PTh Ag red cujas estruturas são mais compactas que as do PEDOT_h. Esta técnica mostrou ainda que o PEDOT_h Ag red depositou, aparentemente, mais quantidade de prata que os restantes polímeros. Esta comparação, apesar de verdadeira é um pouco injusta visto que o PEDOT_h Ag red, devido à sua natureza, começou a deposição a um potencial de circuito aberto inferior favorecendo o processo de deslocamento galvânico. Já o P3MeTh Ag red e o PTh Ag red foram sujeitos exactamente às mesmas condições de deposição, sendo que o P3MeTh Ag red acabou por depositar mais prata. A morfologia e dimensão das partículas foi muito semelhante no caso do P3MeTh Ag red e do PTh Ag red, apresentando diâmetros entre 200 e 700 nm. O PEDOT_h Ag red apresentou partículas com uma dispersão de tamanhos bastante maior, indo desde cristais de prata de 2 µm a nanopartículas de 50 nm de diâmetro. Enquanto as estruturas de prata verificadas no P3MeTh Ag red e do PTh Ag red se assemelhavam a cubos e cilindros, as partículas

4. Considerações finais

depositadas no PEDOT_h Ag red aparentavam ter estruturas aproximadamente esféricas.

A técnica de AFM, apesar de não ter sido neste caso conclusiva quanto à detecção de partículas de prata nas amostras, conseguiu fornecer alguma informação topográfica importante. O cálculo das rugosidades RMS dos filmes mostrou que houve um aumento de rugosidade de 263 nm para 349 nm pela incorporação de prata no PEDOT_h. Para o P3MeTh foi possível obter um resultado similar, visto que a incorporação de prata neste filme também aumentou a rugosidade RMS de 56 nm para 176 nm. No entanto, não foi possível encontrar nenhuma relação entre a deposição de prata e uma alteração na rugosidade do PTh, visto que os cálculos não revelaram diferenças significativas nos valores obtidos, o que também se pode compreender tendo em conta que a deposição de prata neste polímero foi menos eficaz e gerou uma dispersão de partículas muito espaçadas entre si.

A deposição de prata nos polímeros efectuada neste trabalho foi feita espontaneamente. Apesar de ser certo que para os três polímeros, a primeira fase de incorporação de prata tenha sido dominada por um processo de deslocamento galvânico, apenas se provou pela utilização da técnica de EQCM, que para o PEDOT_h Ag red ocorreu numa segunda fase, um processo de precipitação *electroless*. Verificou-se assim, que quando o potencial de circuito aberto estabilizava perto de 0,2 V durante os ensaios de deposição de prata, o PEDOT_h continuava a ganhar massa. Esta taxa de incorporação de massa mostrou-se superior à da oxidação espontânea do polímero, confirmando que não se tratava apenas de ganhos de massa relativos a solvente e ao fluxo iónico. Colateralmente, a técnica de EQCM ajudou a melhorar o entendimento sobre o processo de *doping/undoping* do PEDOT_h na presença do LiClO₄ como electrólito, revelando especialmente o sentido do fluxo iónico, com base na comparação dos resultados obtidos com os de outros estudos encontrados na literatura [4, 21].

5. Referências Bibliográficas

5. Referências Bibliográficas

1. "The Nobel Prize in Chemistry 2000". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web. 13 Sep 2014. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
2. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (16), 578-580.
3. Roncali, J. (1992). Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 92(4), 711-738.
4. Mohammad, F. (1999). Comparative studies on diffusion behaviour of electrochemically prepared polythiophene and polypyrrole: effect of ionic size of dopant. *Synthetic metals*, 99(2), 149-154.
5. Johnson, B. W., Read, D. C., Christensen, P., Hamnett, A., & Armstrong, R. D. (1994). Impedance characteristics of conducting polythiophene films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364(1), 103-109.
6. Boudreaux, D. S., Chance, R. R., Bredas, J. L., & Silbey, R. (1983). Solitons and polarons in polyacetylene: Self-consistent-field calculations of the effect of neutral and charged defects on molecular geometry. *Physical Review B*, 28(12), 6927.
7. Bredas, J. L., & Street, G. B. (1985). Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18(10), 309-315.
8. Brédas, J. L., Thémans, B., Fripiat, J. G., André, J. M., & Chance, R. R. (1984). Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping. *Physical Review B*, 29(12), 6761.
9. Heinze, J., Frontana-Urbe, B. A., & Ludwigs, S. (2010). Electrochemistry of Conducting Polymers: Persistent Models and New Concepts†. *Chemical Reviews*, 110(8), 4724-4771.
10. Leclerc, M., & Faid, K. (1997). Electrical and optical properties of Processable Polythiophene Derivatives: Structure-Property relationships. *Advanced Materials*, 9(14), 1087-1094.

5. Referências Bibliográficas

11. Abrantes, L. M., & Correia, J. P. (1993). On the Electrochemical Synthesis of Poly-3-Methylthiophene. *PORTUGALIAE ELECTROCHIMICA ACTA*, 11, 63-63.
12. Abrantes, L. M., Correia, J. P., & Melato, A. I. (2010). An ellipsometric study of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis—from the initial stages to thick layers formation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 646(1), 75-84.
13. Kim, S. S., Na, S. I., Jo, J., Kim, D. Y., & Nah, Y. C. (2008). Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 93(7), 073307.
14. Lee, J. Y., & Tan, T. C. (1990). Cyclic voltammetry of electrodeposition of metal on electrosynthesized polypyrrole film. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(5), 1402-1408.
15. Zejli, H., Cisneros, J. L., Naranjo-Rodriguez, I., & Temsamani, K. R. (2007). Stripping voltammetry of silver ions at polythiophene-modified platinum electrodes. *Talanta*, 71(4), 1594-1598.
16. Abrantes, L. M., & Correia, J. P. (2000). Polypyrrole incorporating electroless nickel. *Electrochimica acta*, 45(25), 4179-4185.
17. Abrantes, L. M., & Correia, J. P. (1998). Poly (3-methylthiophene) incorporating electrolessly deposited Ni-P particles. *Surface and Coatings Technology*, 107(2), 142-148.
18. Mourato, A., Viana, A. S., Correia, J. P., Siegenthaler, H., & Abrantes, L. M. (2004). Polyaniline films containing electrolessly precipitated palladium. *Electrochimica acta*, 49(14), 2249-2257.
19. Tsakova, V. (2008). How to affect number, size, and location of metal particles deposited in conducting polymer layers. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(11), 1421-1434.
20. Ivanov, S., & Tsakova, V. (2005). Electroless versus electrodriven deposition of silver crystals in polyaniline: Role of silver anion complexes. *Electrochimica acta*, 50(28), 5616-5623.
21. Cho, S. H., & Park, S. M. (2006). Electrochemistry of conductive polymers 39. Contacts between conducting polymers and noble metal nanoparticles studied by current-sensing atomic force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(51), 25656-25664.

22. Ferreira, V. C., Melato, A. I., Silva, A. F., & Abrantes, L. M. (2011). Attachment of noble metal nanoparticles to conducting polymers containing sulphur—preparation conditions for enhanced electrocatalytic activity. *Electrochimica Acta*, 56(10), 3567-3574.
23. Friedbacher, G., & Fuchs, H. (1999). Classification of scanning probe microscopies. *Pure and applied chemistry*, 71(7), 1337-1357.
24. Gabriel, B. L. (1985). SEM: A user's manual for materials science.
25. Deakin, M. R., & Buttry, D. A. (1989). Electrochemical applications of the quartz crystal microbalance. *Analytical Chemistry*, 61(20), 1147A-1154A.
26. Bruckenstein, S., & Shay, M. (1985). Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution. *Electrochimica Acta*, 30(10), 1295-1300.
27. Chao, F., Costa, M., & Tian, C. (1993). Different steps in electrodeposition of poly (3-methylthiophene) films on platinum electrodes studied by ellipsometry, SEM and AFM techniques. *Synthetic metals*, 53(2), 127-147.
28. Tian, C., Jin, G., Chao, F., Costa, M., & Roger, J. P. (1993). Optical spectra of a conducting polymer (polymethyl-3-thiophene) at several stages of the electrodeposition process. *Thin solid films*, 233(1), 91-95.
29. Tourillon, G., & Garnier, F. (1982). New electrochemically generated organic conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 135(1), 173-178.
30. Hamnett, A., & Hillman, A. R. (1988). An ellipsometric study of the nucleation and growth of polythiophene films. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(10), 2517-2524.